

Зінченко І. В.,

Густавсон І. А., канд. техн. наук

Кононенко К. С.

Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків, Україна

ПІНОВИНИКНЕННЯ У СТИЧНИХ ВОДАХ ШКІРЯНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ: ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ОЦІНКА ЗАСОБІВ ЗАПОБІГАННЯ

Чиста вода – залог здоров'я населення, охорони довкілля, ефективного виробництва. Забруднення поверхневих вод – це велика проблема і невідкладне завдання, що потребує уваги. Антропогенне забруднення водою відбувається, в основному, з різних точкових джерел скиду стічних вод, які недостатньо очищені або неочищені взагалі та розосереджених джерел, які мають безліч шляхів забруднення (з сільськогосподарчих угідь, поверхневі стоки з урбанізованих територій, інфільтрати, атмосферні опади тощо). Очисні споруди, часто не можуть справитися з великим навантаженням по забруднюючих речовин, які поступають з виробничими стічними водами. Підприємства, які мають складні технологічні процеси, в результаті яких утворюються висококонцентровані стічні води, що містять важко розкладні або токсичні сполуки, можуть викликати проблему для очисних споруд, порушувати регламент очищення і знижати якість очищеної води.

Так, наприклад, стічні води, які утворювалися на підприємстві з виробництва шкіри, і потрапляли на міські очисні споруди викликали утворення стійкої темної щільної піни в аеротенках, сприяло зменшенню кількості активного мулу, його різноманіттю і значно знижало ефективність очистки.

Метою нашої роботи було встановити причину утворення піни і рекомендувати методи її знешкодження.

Під час досліджень були проведені вимірювання складу стічних вод, що утворювалися у технологічних процесах, визначений склад піни, її токсичність відносно мікроорганізмів активного мулу і проведені експериментальні дослідження щодо запобігання піноутворення.

У таблиці 1 надані параметри виробничих стічних вод за фізико-хімічними показниками.

Таблиця 1 – Параметри стічних вод, що утворюються на заводі виробництва шкір м²/дм.куб

Параметри виробничих стічних вод												
рН, од рН	Завислі речовини	ХХСК	БСК ₅	СПАР	Ортофосфати	Азот амонійний	Нітри	Нітрати	Хлориди	Залізо загальне	Сульфати	Етеророзчинені
7,8	1713	1100	390	6,88	12,4	182,0	1,8	8,6	1850	1,4	320	222,5

За даними таблиці видно, що стічні води, які утворювалися на шкіряному заводі мали великі значення інтегрального показника органічних забруднюючих речовин – ХСК при одночасному не великому значенні БСК-5 – показника біохімічного окиснення стоку. Співвідношення між цими показниками свідчить про те, що виробничі стічні води мають склад, який ускладнював біологічне очищення. Звертає уваги великі концентрації фосфатів, хлоридів і амонійного азоту і, особливо, етеророзчинених речовин (жирів). Джерелом великих концентрацій фосфатів були СПАР, амонійного азоту – продукти окиснення білків, хлориди і етеророзчинені речовини – домішки у технологічних процесах.

На поверхні аеротенків і вторинного відстійника спостерігалася щільна піна коричневого кольору.

Для визначення можливої шкідливої дії піни щодо активного мулу БОС були проведені тести на її токсичність. Для дослідження були відібрані зразки піни з зони аерації аеротенку («свіжа піна») і з краю споруди – зони без аерації («стара» піна). Обидва зразки тестували щодо токсичності відносно тестового об'єкту – кишкової палички (*Escherichia coli*) – яка завжди присутня в стічних водах і активному мулі. Оцінювання токсичності проводили за біохімічним методом шляхом визначення ферментативної активності дегідрогеназного комплексу (ДГА) *Escherichia coli*. Шляхом порівняння ДГА тест-об'єкта, що знаходився в оптимальних умовах існування, з ДГА тест-об'єкту після контакту із зразками піни оцінювали можливі токсичні властивості піни. У результаті експерименту було встановлено, що обидва зразки піни під час контактування з мікроорганізмами тест-об'єкту не проявили токсичної дії відносно бактерій.

Для визначення природи походження піни її аналізували методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ). ІЧ показала наявність великої кількості аліфатичних вуглеводнів, а також силіконових полімерів, складних ефірних сполук, білків,

полісахаридів, іонів Ca^{+2} , Cr^{+3} , Fe заг., Cl^- . За відсотковим вмістом неорганічних сполук більш всього спостерігалось іонів Ca^{+2} .

Додатково піна була проаналізована на вміст етеророзчинених речовин (жирів) у порівнянні зі складом активного мулу міських біологічних очисних споруд (БОС), куди поступала стічна вода зі шкіряного заводу і активного мула БОС м. Харків.

Таблиця 2 – Вміст етеророзчинених речовин (жирів) у піні та активному мулі

Показник	Об'єкт, що досліджувався		
	Піна з аеротенку	Активний мул (міські БОС)	Активний мул (БОС м. Харків)
Етеророзчинені речовини (жири), мг/г сухої речовини	125,0	1,42	0,44

За даними таблиці 2 видно, що в 1 г сухої речовини піни міститься 125 мг жирів; а у складі активного мулу міських БОС, куди відводяться стоки заводу, вміст жирів у 3 рази більше, ніж в активному мулі БОС м. Харків.

В технологічних процесах оброблення шкіри використовують велику кількість хімічних речовин, у тому числі, гідрофобних органічних сполук, складних жироподібних речовин, які не окислюються біологічним способом і можуть негативно впливати на активний мул. Проте в умовах нестачі кисню може траплятися їхня деградація.

Мікроскопічні дослідження активного мулу БОС показали наявність досить великої кількості нитчастих форм мікроорганізмів.

Надмірний розвиток нитчастих форм в активному мулі призводить до зменшення обсягу надосадової рідини, виносу мулових часток разом з очищеною водою і зниження концентрації активного мулу в рециркуляційному потоці.

Надходження на КОС стічних вод, які містять великі концентрації жирів і жироподібних речовин і сульфідів може сприяти розвитку *філаментних мікроорганізмів*, таких як *нокардії (Nocardia spp.)*, *мікрококкус (Mikrococcus spp.)*, *родококки (Rodococcus spp.)*, які знаходяться в складі активного мулу, але у разі сприятливих для них умов починають інтенсивно розвиватися. При цьому клітини можуть бути, як ниткоподібні, так й у вигляді окремих клітин. Бактерій мають гідрофобну поверхню, що і призводить до їх спливання разом з частинками активного мулу. Також бактерії можуть виділяти поверхнево-активні речовини, що сприяє процесу піноутворення. Жироподібні речовини сорбуються на хлопки активного мулу і

можуть надавати щільні, «важки» властивості піни. Забарвлення піни – темно-коричнева.

Піноутворення в аеротенках можуть викликати:

– наявність в стічній воді білків, які при взаємодії з киснем повітря і полімерами клітинної оболонки мікроорганізмів може викликати появу піни;

– деградація ліпідів і вищих жирних кислот в анаеробних умовах первинного відстійника є джерелом вуглецю для таких видів мікроорганізмів, як *Nocardia* spp. і *Mikrococcus* spp.;

– наявність поверхнево-активних полімерів в стічній воді.

Всі ці фактори присутні в стічних водах виробництва шкіри.

Для запобігання утворення піни на БОС були проведення експериментальні дослідження в лабораторних умовах з очистки стічних вод шкіряного заводу, які поступають на БОС.

Стічну воду з аеротенку заводу оброблювали адсорбційним методом за допомогою активованого вугілля і рідкого пентану (H-C_5). Досліджували наступні варіанти:

- № 1 – адсорбційна очистка. Стічну воду змішували в турбулентному режимі впродовж 5 хвилин з порошкоподібним активованим вугіллем (СКТ-6) доданим в кількості 5 % мас. після чого основну масу адсорбента видаляли фільтруванням під розрідженням;
- № 2 – двох ступенева екстракційна очистка. Стічну воду змішували в турбулентному режимі впродовж 5 хвилин з рідким пентаном, після чого давали рідинам розділитися методом відстоювання впродовж 60 хвилин. Потім водну фазу зливали і знову її обробляли рідким пентаном. Після відстоювання очищену воду відділяли від вуглеводневого шару за допомогою ділильної лійки. Загальний обсяг використаного пентану складав 10 %;
- № 3 – поєднане послідовного екстракційного і адсорбційного очищення. Стічну воду спочатку обробляли рідким пентаном (5 % мас.), а потім (після відділення вуглеводневого шару) її пропускали через гранульоване активоване вугілля (СКТ-6).

Пробу, оброблену за варіантом № 1, освітили шляхом видалення залишків вугільної фракції за методом центрифугування. Після фільтрування стічна вода з наступним висвітленням стала досить прозорою. Оброблення стічної води методом екстракції рідким пентаном на гранульованому активованому вугіллі також зменшило мутність води. Результати хімічних аналізів води, обробленої різними методами надані в таблиці 3.

Таблиця 3 – Параметри стічної води з заводу, обробленої сорбційними методами

Показник	Стічна вода, що утворювалась на заводі	Варіант методу очищення		
		Варіант № 1 (фільтрація через порошок активованого вугілля після освітлення)	Варіант № 2 (2-х ступенева екстракція)	Варіант № 3 (1-не ступенева екстракція пентаном)
рН, од рН	7,8	8,2	7,9	8,7
ХСК, мг/дм ³	890	510	720	412
АСПАР, мг/дм ³	0,88	< 0,01	-	< 0,01
Жири, мг/дм ³	222	5,8	6,2	4,6
Завислі речовини, мг/дм ³	1713	18	1300	68

З даних таблиці 3 видно, що ХСК знизилось у варіанті № 1 на 40%, у варіанті № 3 – на 54%. Двоступеневе оброблення води (варіант 2) не вплинуло на інтегральний показник забруднення.

Встановлено, що найбільш ефективними методами доочищення стічної води є фільтрація через порошок активованого вугілля дрібної фракції (СКТ-6) з подальшим освітленням (у даному випадку, шляхом центрифугування) і одне ступенева екстракція пентаном. Таким чином, зроблено висновок, що у разі додаткового оброблення стічної води, яка надходить після локальних очисних споруд заводу, можна позбутися домішок, які викликають утворення стійкої чорної піни. Наприклад, застосовуючи метод адсорбції з активованим вугіллем і поєднаним послідовним екстракційно-адсорбційним очищенням. Подальше, доочищену таким чином виробничу стічну воду аерували з активним мулом БОС і паралельно аерували необроблену виробничу стічну воду з тем же мулом. В результаті спостерігали утворення великої кількості щільної піни у варіанті барбатажу необробленої води і майже відсутність піни у варіантах барбатажу активного мулу з доочищеною водою. При цьому, піна була світла і «легка».

Висновки

Визначено, що утворення піни на поверхні розділу рідка фази/повітря – це складний багатофазовий фізико-хімічний процес, який має одночасно декілька причин. У формуванні піни пріоритетна роль належить структурам активного мулу, поверхнево-активним речовинам, жироподібним речовинам та їх концентраціям в стічних водах, а також параметрам очищення. Експериментальними дослідженнями в лабораторних умовах встановлено, що оброблення стічної води заводу з виробництва шкір методом адсорбції з активованим вугіллям в поєднанні з послідовним екстракційно-адсорбційним очищенням сприяє ефективному зниженню забруднюючих речовин в стоці і значно зменшує утворення піни.