

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
УССР

ОДЕССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. И.И.МЕЧНИКОВА

На правах рукописи

ОМЕЛЬЧЕНКО Наталия Николаевна

УДК 628.162.5

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МЕХОВЫХ
ПРОИЗВОДСТВ

Специальность II.00.II – охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Одесса -



00820207 (J)

Робота виконана на кафедрі технології целюлозно-паперового виробництва і промислової екології Київського політехнічного інституту

- Научний керівитель - доктор технічних наук,
професор Шутько А.П.
- Офіційні опоненти - доктор технічних наук,
професор Кузнецов І.Е.
кандидат технічних наук,
Постолов Л.Е.
- Ведуща організація - інститут колоїдної хімії і
хімії води АН України

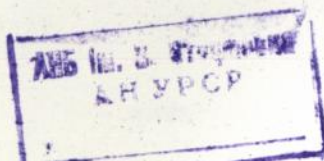
Захист виступить "25" ноября 1992 г. в 14 годин
на засіданні спеціалізованого Ради Д 068.24.02 при Одес-
ком ордена Трудового Червоного Знамени Державному уні-
верситеті ім. І.І.Мечникова (г.Одеса, ул. П.Великого, 2).

С дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці інституту.

Автореферат розослан "23" октября 1992 г.

Учений секретар
спеціалізованого Ради

Г.Н.Шихалеева



AB-25.932 1

Общая характеристика работы.

Актуальность проблемы. Проблема защиты гидросферы от вредных веществ, содержащихся в сточных водах промышленных предприятий, приобрела в последнее время особую актуальность. Несмотря на большое число научных исследований, проводимых в этой области, существенного изменения ситуации в экологии промышленных регионов до сих пор не произошло. Это связано как с медленным внедрением в практику готовых природоохранных разработок, так и с отсутствием универсальных решений, которые могли бы легко тиражироваться. Особенности физико-химического состава конкретных объектов требуют в каждом случае весьма значительных технологических исследований.

Сточные воды предприятий по переработке меха относятся к высококонцентрированным коллоидно-химическим системам, содержащим большие количества опасных для биосферы веществ. Наряду с соединениями, обладающими высокой токсичностью, они содержат много белковых компонентов, создающих благоприятную питательную среду для активного развития микрофлоры. До сегодняшнего дня ни одно меховое производство нашей страны не имеет своих очистных сооружений. Слабо изучены и сами научные основы очистки и обезвреживания промстоков такого вида.

Цель работы. Разработка способов очистки сточных вод меховых производств с учетом физико-химической специфики стоков от отдельных стадий производственного процесса.

Научная новизна. Впервые подробно исследована коагуляционная очистка белковых коллоидов, образовавшихся при воднотермической переработке меха. Исследован гидролиз коагулянтов в растворах с высоким солевым фоном, а также в присутствии фторидов и кремнефторидов.

Изучено восстановление Cr(VI) тиосульфатом в слабокислых растворах в присутствии Cr(III) . Выяснено влияние ацетат-иона на полноту осаждения Cr(III) в щелочных средах.

Исследовано окисление фенилендиамина пероксидом водорода в присутствии солей железа. Изучено растворение металлического алюминия в смесях уксусного ангидрида и уксусной кислоты, а также взаимодействие безводного хлорида алюминия с уксусным ангидридом и уксусной кислотой для получения ацетатных коагулянтов. Показана высокая эффективность синтезированных соединений при очистке сточных вод.

Практическая ценность. Разработаны методы очистки стоков всех четырех стадий процесса переработки меха. Разработаны методики определения количества ацетат-ионов и фенилендиамина в промышленных образцах. Предложена технологическая схема комплексной очистки сточных вод мехового предприятия, которая внедрена в производство. Предложены новые коагулянты для очистки сточных вод, разработаны методы их получения. Экономический эффект от снижения ущерба окружающей среде составляет более 2 млн руб.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на научных конференциях Киевского политехнического института, Республиканских научно-технической конференциях "Вторичные ресурсы - резерв экономики и охраны окружающей среды" (г. Сумы), "Актуальные проблемы совершенствования управления природопользования и охраны окружающей среды" (г. Черкассы), Всесоюзных научно-технических конференциях "Решение экологических проблем на предприятиях химической и нефтехимической промышленности" (г. Волгоград) и "Региональные экологические проблемы и пути их решения" (г. Черкассы).

Публикации. По теме работы опубликовано 2 статьи, 5 тезисов докладов, получено одно авторское свидетельство.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из 5 глав, изложена на 123 страницах машинописного текста, включает 48 рисунков и 3 таблиц. Список цитируемых литературных источников включает 78 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена анализу литературных сведений о процессе обработки меха, составе и свойствах сточных вод, способах их очистки. Начальной стадией выделки меха является процесс отмоки, цель которого - приведение шкурок в состояние, близкое к парному по характеру распределения влаги в кожевенной ткани. Суть процесса заключается в выдержке обрабатываемого материала в отмочном растворе при температуре 30-40°C в течение 24 ч. Основными компонентами раствора является хлорид натрия концентрации 20 г/л, гексафторсиликат натрия как антисептик (концентрация I-I,5 г/л) и поверхностно-активные вещества в количестве I г/л. Для умягчения шкурок в отмоку добавляются ферменты, разрыхляющие коллагеновую структуру и удаляющие из тканей мукополисахаридную связку. В процессе обработки в воду пе-

переходят содержащиеся в цикле минеральные соли, жиры, белки, причем последние образуют устойчивый гидрофильный коллоид. Кроме того, в воду попадает грязь, шерсть, сгустки крови, навал; за время обработки в отмочном растворе развивается большое число бактерий, pH воды в конце процесса равно 4-5.

После стадии отмочки шкурки направляются на дубление. Процесс дубления заключается в связывании активными группами белка дубящих веществ, придающих коллагену повышенную жесткость и устойчивость к внешним термическим и химическим воздействиям. Обрабатываемые шкурки помещают в дубильный раствор на 6-12 ч при температуре 35-40°C. Лучшими дубителями являются соли хрома. Кроме того, в раствор добавляются вспомогательные вещества: хлорид натрия, уксусная кислота, тиосульфат натрия, ПАВ. Сточные воды дубления наряду с минеральными солями также содержат белковый коллоид, ХПК стоков превышает 10000 мг/л.

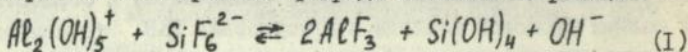
Для окраски шкурок проводят еще две операции: протраву и непосредственно крашение. Протрава заключается в обработке шкурок солями хромовой кислоты в присутствии ПАВ. Это наиболее экологически опасные стоки, поскольку содержат 1 г/л шестивалентного хрома, предельнодопустимая концентрация которого для сброса в канализацию соответствует следовым количествам. Поскольку процесс проходит при температуре 30-40°C, сточная вода протравы содержит значительное количество белков в коллоидном состоянии.

Для крашения меха используют окислительные красители. Основным компонентом красильного раствора является пара-фенилендиамин (урсол). В США ПДК для этого вещества составляет 0,1 мг/л. Для тонирования окраски используют пирокатехин и резорцин. После пропитки шкурок красителями в раствор дозируют окислитель - пероксид водорода и аммиак для создания щелочной среды. Температура красящего раствора составляет 35-38°C, однако продолжительность обработки составляет 2-3 ч, поэтому значительного перехода белков в раствор не наблюдается. Основными загрязнителями являются непрореагировавшие исходные соединения и коллоид продуктов их окисления.

Экспериментальная часть содержит краткие сведения о методике постановки опытов по коагуляции, данные о применявшихся методах физико-химических исследований: потенциометрии, фотометрии, инфракрасной и электронной спектроскопии, ионнообменной хроматографии, рентгенофазовому, дифференциальному термическому и химическому анализу.

Глава вторая посвящена изучению вопросов очистки сточных вод оточного процесса. Предварительные опыты на реальных образцах показали, что стоки по их поведению при очистке можно разделить на два типа: ферментированные и неферментированные. Действие ферментов приводит к значительно более высокому загрязнению раствора, изменению степени дисперсности и электроповерхностных свойств частиц желатинны.

Неферментированная отмока очищается коагуляционным методом без особых сложностей. На рис. 1 (кривая I) показан диапазон pH, в котором наблюдается эффективная очистка. Опыты на модельном растворе, содержащем аналогичное количество хлорида натрия, показали, что образование золя $Al(OH)_3$ происходит лишь в области pH 6,5-9,5, в то время как оптимальный диапазон кислотности для очистки составляет pH 3,5-9,0. Вероятно, в кислых средах хлопьеобразование возможно за счет выделения в осадок малорастворимого гелеобразного фторида алюминия по реакции:



Протекание этой реакции было обнаружено нами по повышению pH раствора после добавления коагулянта. Данные кинетических исследований показывают, что процесс идет довольно медленно, и в зависимости от дозы коагулянта равновесное значение pH достигается через 50-90 мин. Это объясняется многостадийностью процесса: вначале происходит гидролиз гексафторсиликат-иона, а затем идет вытеснение фтором гидроксильных групп из координационной сферы алюминия.

Нижний предел pH области эффективной очистки определяется границей устойчивости гексафторсиликат-иона (pH 3,5), верхнее значение (pH 9,0), очевидно, свидетельствует о перезарядке частиц золя за счет адсорбции на их поверхности отрицательно заряженных ионов.

Зависимость оптической плотности очищенной воды от дозы коагулянта имеет характерный вид экспоненциальной кривой и хорошо линеаризуется в координатах $lg A-D$ (рис. 2).

Для интенсификации коагуляционной очистки обычно используют замутнители. Нами было показано, что для этих целей можно использовать фосфогипс. Его действие особенно сильно проявляется при малых дозах коагулянта, где добавлением замутнителя прозрачность фильтрата может быть улучшена в три раза. На больших дозах коагулянта применение фосфогипса позволяет снизить расход

гидрооксохлорида алюминия на 20%.

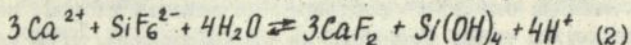
Ферментированные стоки поддаются очистке заметно хуже. На рис. 1 (кривая 2) приведена область pH эффективной коагуляции. Она заметно сужена по сравнению с аналогичной величиной для неферментированных сточных вод. По-видимому, количество образующихся частиц AlF_3 недостаточно для образования флоккул. Действие флокулянта проявляется лишь в диапазон pH 6,5-7,2, где в системе наряду с гидроксидом алюминия еще существуют положительно заряженные ионы алюминия, обеспечивающие частицам коагулянта положительный заряд. Перезарядка минерал в более щелочной среде приводит к резкому ухудшению очистки - флокуляции практически не наблюдается. Даже наоборот - после добавления коагулянта в оточный раствор при pH более 7,2 образуются хорошо заметные, но неоседающие хлопья, а добавление полиакриламида приводит к их разбивке. Указанный факт позволяет предположить, что частицы белков в оточном растворе имеют положительный заряд.

Зависимость оптической плотности очищенной ферментированной отмоки от дозы коагулянта в полулогарифмических координатах приведена на рис. 2 (кривая 2). График линейен и параллелен соответствующей зависимости для неферментированных стоков, что свидетельствует об одинаковом механизме взаимодействия в системе белки-коагулянт-флокулянт.

Очищенные растворы в ряде случаев постепенно мутнеют, а иногда получаются мутными сразу после флокуляции. Это объясняется тем, что они содержат значительное количество остаточного фтора как в виде свободных ионов, так и в виде растворенных форм фторида алюминия. В присутствии большого числа ионов натрия в системе постепенно образуется малорастворимое соединение Na_3AlF_6 .

Помутнение само по себе является негативным явлением, поскольку очищенная вода должна быть прозрачной. Кроме того, это свидетельствует о недостаточной очистке воды от фтора. Для удаления фтора мы использовали его осаждение в виде CaF_2 .

После добавления хлорида кальция в сточную воду, ее pH начинает смещаться в кислую область, видимо за счет реакции:



Реакция останавливается при достижении pH 3,5, ниже которого гексафторсиликат-ион гидролитически устойчив. Подщелачивание и коагуляция при pH 7,0 дают хорошие результаты, причем CaF_2 играет роль дополнительного замутнителя, более эффективного, чем

фосфогипс. Вместе с тем очистка от фтора получается неполной, поскольку полного высвобождения фтора из гексафторсиликат-иона в кислой среде не происходит.

Более предпочтительной является схема добавления реагентов, по которой гексафторсиликат-ион предварительно гидролизуют в щелочной среде, затем добавляют хлорид кальция с последующей коагуляцией и флокуляцией. Взвесь CaF_2 может быть офлокулирована и без добавления коагулянта, однако степень очистки при этом невысока, поэтому рекомендуется после образования фторида кальция вносить в раствор 300-500 мг/л коагулянта.

При добавлении к оточным водам в щелочной среде раствора хлорида кальция с тем же рН приводит к значительному смещению рН в кислую область, чего не происходит в модельном растворе. Зависимость $\Delta pH = f(pH_0)$ приведена на рис.3. Постоянство ΔpH в некотором интервале кислотности показывает, что соотношение начального и конечного числа ионов водорода в растворе постоянно. Это позволяет предположить, что частицы белков обладают способностью сорбировать на поверхности ионы водорода, которые при добавлении в раствор $CaCl_2$ вытесняются ионами кальция. О механизме вытеснительной адсорбции свидетельствуют и характер зависимости адсорбционного коэффициента ионов водорода от концентрации ионов кальция.

При подщелачивании оточных вод до $pH > 8,7$ начинает уменьшаться величина ΔpH , что объясняется инактивацией адсорбционных центров. При этом происходит перезарядка частиц белков, с чем, видимо, и связан верхний предел области эффективной очистки - $pH 9,0$.

Очищенные от взвешенных веществ растворы имеют значительную оптическую плотность в ультрафиолетовой области и высокое ХПК (1500 мг/л), что свидетельствует о присутствии органических загрязнений в растворенном виде. Данные ИК-спектроскопии показывают наличие в растворе пептонов (поглощение $-CO-NH$) и аминокислот как в ионизированной (проявление групп $-COO^-$ и $-NH_3^+$), так и в нейтральной форме ($-NH_2$).

Попытки окисления растворенных веществ хлором, перманганатом калия, а также адсорбция на активированном угле не дали желаемых результатов. Учитывая, что удаляемые вещества в значительной степени ионизированы, нами была предпринята попытка их сорбции на ионитах. Были опробованы катиониты, аниониты и амфотерные иониты различной силы. Катиониты проявляют активность в кислой

среде, где аминокислоты полностью переходят в катионную форму. Использование катионита фирмы **BASF** позволяет снизить оптическую плотность на 40%. В нейтральной среде, где аминокислоты существуют в виде цвиттер-ионов заметную активность проявляют аниониты (снижение оптической плотности на 15%). Переход аминокислот в анионную форму происходит при pH 9.0-10.0. В этих условиях активен только высокоосновный анионит АВ-17, однако он снижает оптическую плотность лишь на 23%.

Очистка сточной воды от растворенной органики с помощью цеолитов также позволяет снизить оптическую плотность не более, чем на 15%. По-видимому, цеолиты и иониты поглощают лишь низкомолекулярные формы, содержание которых в очищаемой воде находится в пределах 15-25%. Таким образом, очистка воды от растворенной органики физико-химическими методами малоэффективна и предпочтение следует отдать биотехнологии.

Глава третья посвящена изучению очистки хромосодержащих сточных вод. Наибольшую опасность представляют стоки протравы, содержащие хром (VI). Выделение его из раствора осадительными методами не решает экологической проблемы, поскольку в твердой фазе он тоже опасен. Для восстановления хрома (VI) до хрома (III) мы применили тиосульфат натрия, содержащийся в сточных водах дубления. Для выбора условий проведения процесса мы изучили влияние pH среды на окислительно-восстановительный потенциал используемых растворов. Как видно из данных рис.4, подкисление растворов, содержащих хром (VI) вызывает постепенное нарастание потенциала, а в сточных водах дубления происходит его скачкообразное снижение в интервале pH 3-4, и на других участках потенциал от pH не зависит. Следовательно, для эффективного восстановления хрома (VI) необходимо подкислять смесь до pH 2,5-2,0. Кинетические исследования показывают, что в этих условиях равновесное значение окислительно-восстановительного потенциала устанавливается за 15 мин.

Для определения необходимого соотношения между окислительным и восстановительным реагентом был применен метод потенциометрического титрования: протравный раствор титровали дубильным при pH 2. На кривой титрования рис.5 отчетливо видно два скачка. Первый отвечает свободному бихромату, а второй, очевидно, соответствует бихромату, химически связанному с белками (в технологии выделки меха эфиры хромовой кислоты с коллагеном называют "шерстобихроматом"). Положение эквивалентных точек указывает на

на то, что с белками связано около 40% бихромата. Полное восстановление бихромата происходит при соотношении дубильных и протравных стоков 0,64:1. На практике сброс сточных вод на предприятии обеспечивает это соотношение на уровне 1,5:1, т.е. восстановление хрома этим методом реализовать не сложно.

При очистке сточных вод от хрома (Ш) было обнаружено, что осаждения гидроксида хрома не происходит вплоть до pH 9,0, хотя полное выделение его в осадок должно происходить уже при pH 6,8. Как показали эксперименты на модельных растворах, хром образует растворимые комплексы с ацетат-ионом, присутствующим в дубильном растворе. Гидролиз этих соединений происходит только в щелочных средах. Поскольку в щелочной среде частицы белков приобретают отрицательный заряд и плохо удаляются из раствора коагуляцией, целесообразно вначале очистить раствор от белковых соединений, а затем проводить гидролиз в щелочной среде. Полный гидролиз комплексов хрома происходит при pH 12. Реакция протекает медленно, равновесие достигается более, чем через 3 ч. Инерционность реакции была использована нами для разработки методики удаления хрома (Ш): сточную воду подщелачивают до pH 12, выдерживают 3 ч, а затем быстро подкисляют, вводят коагулянт и флокулируют смесь при pH 8,5-9,0. В течение 30 мин растворением гидроксида хрома можно пренебречь, если вести флокуляцию при pH 8,5-9,0.

Данные о влиянии дозы коагулянта на степень очистки от хрома показывают, что при дозе более 500 мг/л степень очистки не меняется, остаточное содержание хрома составляет 5-6 мг/л. При использовании в качестве подщелачивающего реагента извести эту величину удалось снизить до 2-2,5 мг/л, что соответствует норме сброса в городскую канализацию.

Глава четвертая содержит информацию об экспериментах по очистке сточных вод крашения. Предварительные опыты показали, что в стоках имеется значительное количество непрореагировавшего фенилендиамина. Для выбора методов очистки и необходимых дозировок реагентов нужно было знать концентрацию этого вещества в растворе, для чего нами была разработана методика соответствующего анализа.

Опыты проводили на модельных растворах п-фенилендиамина, перекристаллизованного из воды. В основу метода положено потенциметрическое титрование реагента как двухкислотного основания.

По кривым титрования с помощью ЭВМ "Искра-1030" были рассчитаны константы протонирования, оказавшиеся равными $\lg K_1 = 6,45$ и $\lg K_2 = 3,15$, составлена диаграмма баланса протонированных форм.

Растворы фенилендиамина имеют заметную окраску, зависящую от кислотности среды. Спектрофотометрические исследования позволили выделить двухстадийное присоединение протона к красителю. Расчет констант показал, что их значения смещены в сторону увеличения относительно соответствующих величин, полученных из кривых титрования, на 0,7 логарифмических единиц. Поскольку чистый фенилендиамин бесцветен, наблюдаемые явления, очевидно, вызваны окислительной конденсацией с внедрением в орто-положение по отношению к аминогруппе слабого электронодонорного заместителя, являющегося хромоформом.

Окраска раствора заметно увеличивается с течением времени, причем наиболее сильно в щелочной среде. Следовательно, для исключения расщедования фенилендиамина на образование красителя необходимо титрование вести быстро, в инертной атмосфере и в кислой среде, поэтому нами для разработки методики была выбрана область между первым и вторым скачками титрования pH 2,3-4,75.

Присутствующие в сточных водах крешения взвеси легко удаляются коагуляцией. По данным анализа фильтрат после коагуляции содержит 0,65-1,6 г/л фенилендиамина. Для перевода его в нерастворимое состояние нами в качестве окислителя был использован пероксид водорода. Непосредственное введение этого реагента в сточную воду не дает видимого эффекта. В процессе поиска катализатора окисления было обнаружено, что в присутствии железа (III) в растворе интенсивно образуется взвесь черного цвета, характерного для продуктов окисления фенилендиамина. Анализ раствора после окончания реакции выявил наличие железа (II), что свидетельствует об участии в реакции ионов железа в качестве окислителя. Выделение кислорода в ходе процесса также не было обнаружено, следовательно пероксид тоже является окислителем. Для определения стехиометрического соотношения между железом (III) и пероксидом была приготовлена изомолярная серия, которая показала, что оптимальное соотношение равно $H_2O_2 : Fe^{3+} = 3:2$.

Для определения стехиометрического соотношения фенилендиамина и окислительной смеси была приготовлена изомолярная серия, показавшая, что взаимодействие происходит при соотношении фенилендиамин:пероксид:железо = 3:3:2. При данном соотношении реаген-

тов создаются оптимальные условия для протекания реакции, однако процесс равновесный и для полного окисления необходим избыток окислителей. На рис. 6 представлены данные по ХПК растворов с различным содержанием фенилендиамина после окисления переменными дозами окислителей. Характерным для всех кривых является выход на горизонтальный участок, отвечающий, видимо, содержанию низкомолекулярных продуктов поликонденсации.

Нами исследовано действие окислительной обработки и на другие компоненты красильного раствора — пирокатехин и резорцин, а также их различные смеси. Во всех случаях степень очистки (по ХПК) составила более 80%. Эксперименты по окислительной обработке сточной воды с предварительным коагуляционным удалением взвесей и без нее дали близкие результаты, поэтому очистку можно проводить в такой последовательности: окисление непрореагировавших веществ и затем коагуляционное удаление образовавшихся взвесей. В качестве коагулянта может использоваться содержащееся в системе железо.

Глава пятая посвящена исследованиям технической реализации процессов очистки сточных вод.

Из известных в настоящее время коагулянтов меховым предприятиям доступен только сульфат алюминия, но его применение малоэффективно. Хлориды алюминия практически не производятся в связи с трудностью их получения в твердом виде. Нами была изучена возможность применения в качестве алюминийсодержащих коагулянтов нового класса соединений — ацетатов алюминия различной основности. В ходе исследований изучены способы получения этих соединений. Наиболее приемлемыми оказались синтезы из металлического алюминия и смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида, а также из безводного хлорида алюминия и этой же смеси. Полученные соединения были изучены методами ИК-спектроскопии, дифференциального термического и рентгенофазового анализа. Сравнение коагулирующей способности ацетатов алюминия и известных алюминийсодержащих коагулянтов на модельных растворах глины показало, что ацетатные реагенты действуют подобно высокоосновным гидроксидам алюминия.

Одним из способов, позволяющих избежать введения в сточные воды коагулянтов в виде готовых реагентов, является метод гальванокоагуляции. При этом образование коагулянта идет при пропускании подкисленной воды через вращающийся барабан, заполненный

смесью металлических стружек с компонентом, образующим с ними гальваническую пару (обычно это железо и коко). Нами была изучена возможность применения этого метода для очистки меховых стоков. Результаты показали, что белковые компоненты не поддаются удалению гальванокоагуляцией, не смотря на то, что содержание хлопьев коагулянта на выходе аппарата составляет 4-6 г/л. Соединения хрома довольно хорошо переходят в твердую фазу; для красильных стоков помимо предварительного подкисления необходимо введение пероксида водорода.

На выходе из гальванокоагулятора смесь помимо оксидов и гидроксидов железа содержит растворенное железо (II) в количестве I г/л, поэтому следующим этапом обработки воды является подщелачивание раствора известью и коагуляция при pH II-12. Смесь расфильтровывают и фильтрат нейтрализуют, после чего он пригоден к сбросу в канализацию.

Полученные результаты были положены в основу разработки технологической схемы комплексной очистки сточных вод мехового производства. Разнообразный состав вод и различие технологий обработки определяют сложное техническое воплощение процессов очистки. Для реализации технологии необходимо отстроительство отдельного цеха, включающего участок приготовления реагентов, участки обработки различных типов вод и химическую станцию по управлению и контролю за процессами.

Упрощенная схема процесса приведена на рис. 7. Стоки накапливаются в трех отдельных бетонированных емкостях (1,2,3), откуда насосами перекачиваются в аппараты для коагуляции. Оточные воды из емкости (1) поступают в аппарат (4) и после коагуляции направляются на фильтр-пресс (9), где перед сбросом в канализацию удаляется шлам. Хромовые воды сначала очищаются от белков (аппарат 5), после чего взвесь отделяется на фильтр-прессе (10), а раствор через промежуточную емкость (13) поступает в следующий аппарат (6), где коагуляционно удаляется хром. Шлам снова поступает на фильтр-пресс (10), а осветленная вода сливается в канализацию. Сточные воды крашения из емкости (3) поступают в смеситель (7), где в раствор вводится пероксид водорода и кислота, а оттуда направляются в гальванокоагулятор (12), после которого из сборника (14) поступают в аппарат (8) для коагуляции. Образующийся шлам отделяют на фильтр-прессе (11), а осветленная вода через промежуточную емкость (15) снова соби-

рается в аппарате (7), где происходит ее нейтрализация перед сбросом в канализацию. Разработанная технологическая схема была положена в основу проектирования цеха очистки сточных вод ПО им. Витаса г. Вильнюс. В настоящее время цех пущен в эксплуатацию. Экономический эффект от снижения экологического ущерба окружающей среде составляет более 2 млн руб. в год.

ВЫВОДЫ

1. Изучение литературы показало, что сточные воды отдельных стадий обработки меха имеют сложный состав и значительно отличаются друг от друга, что определило целесообразность проведения их очистки раздельными потоками. По специфике загрязнений стоки разделены на отмочные, хромсодержащие и стоки крашения.
2. Разработаны методы коагуляционной очистки отмочных сточных вод, исследован гидролиз коагулянта белковых коллоидных растворах, показана зависимость технологических режимов от наличия ферментов, предложены пути совмещения очистки от взвесей с обезжелезиванием, изучена природа водорастворимых органических загрязнений и способы их удаления.
3. При очистке хромсодержащих сточных вод определены параметры восстановления хрома (VI) тиосульфатом натрия в слабокислой среде в присутствии хрома (III), обнаружено влияние ацетат-иона на полноту осаждения хрома (III) в щелочной среде, разработан режим постадийной очистки воды от белков и от хрома.
4. Разработана методика определения концентраций свободного фенилендиамина в сточных водах крашения, предложено проводить окисление органических веществ в стоках смесью пероксида водорода и соли железа (III), определены стехиометрические коэффициенты реакции и оптимальные дозы реагентов.
5. Исследованы коагуляционные свойства ацетатов алюминия, а также разработаны пути их синтеза. Рассмотрена возможность обработки меховых стоков методом гальванокоагуляции. Разработана технологическая схема комплексной очистки сточных вод мехового предприятия.
6. Результаты работы внедрены в производство: построен цех очистки сточных вод ПО им. Витаса г. Вильнюс, Литва. Экономический эффект от снижения экологического ущерба окружающей среде составил более 2 млн руб.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. А.о. I518794 СССР, МИИ С ОI № 31/16. Способ количественного определения уксусной кислоты и ее солей / А.П.Шутько, Н.Н.Омельченко. - Опубл. 30.10.89, Бюлл. № 40.
2. Применение алюминийсодержащих растворов в различных областях промышленности / Л.И.Бутченко, Н.В.Рубашева, В.Н.Кваско, Н.Н.Омельченко// Тез.докл. Республик.научно-техн.конф. "Вторичные ресурсы - резерв экономики и охраны окружающей среды". - Сумы, 1987. - I. - С.32.
3. Шутько А.П., Омельченко Н.Н. Новые реагенты для очистки сточных вод // Тез.докл. Республ.научно-техн.конф. "Актуальные проблемы совершенствования управления природопользования и охраны окружающей среды". - Черкассы, 1988. - Т.1. - С.17.
4. Очистка сточных вод, содержащих жиры и нефтепродукты/ А.П.Шутько, Н.Н.Омельченко, М.В.Шабанов и др.// Тез.докл.меж-респ. научно-техн.конф. "Решение экологических проблем на предприятиях химической и нефтехимической промышленности". - Волгоград, 1989. - Т.1. - С.18.
5. Очистка сточных вод ацетатами и хлорацетатами алюминия/ А.П.Шутько, Н.Н.Омельченко, М.В.Шабанов и др.//Тез.докл.Воевоен. научно-техн.конф. "Региональные экономические проблемы и пути их решения". - г.Черкассы, 1990. - Т.1. - С.10.
6. Очистка хромсодержащих стоков предприятий по переработке меха/ А.П.Шутько, Н.Н.Омельченко, М.В.Шабанов// Тез.докл. Воевоен.научно-техн.конф. "Региональные экологические проблемы и пути их решения. - г.Черкассы, 1990. - Т. С.9.
7. Очистка отмоющих сточных вод производства переработки меха/ А.П.Шутько, Н.Н.Омельченко, М.В.Шабанов. - Киев, 1990. - Деп. УкрНИНТИ. - № I224-Ук 90 деп. - Изс.
8. Шутько А.П., Омельченко Н.Н. / Определение уксусной кислоты и ее солей с помощью потенциметрического титрования// За-водск.лаб. - 1991. - № 6 . - С.8-10.

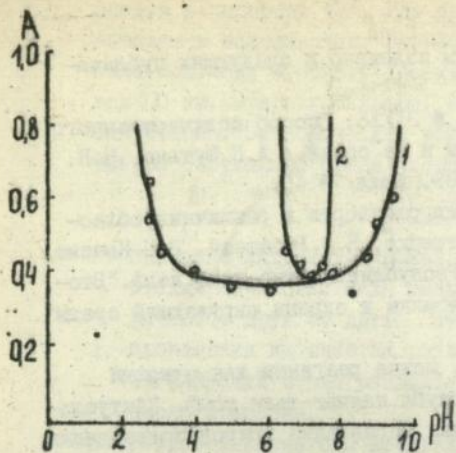


Рис. 1. Область эффективной коагуляции гидрохлорида алюминия:
1 - неферментированная оттока;
2 - ферментированная оттока.

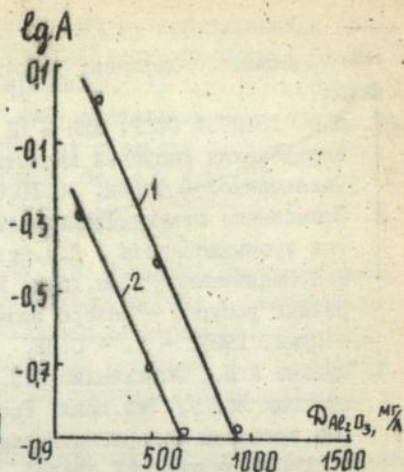


Рис. 2. Линеаризованные зависимости прозрачности от дозы коагулянта: 1 - ферментированная оттока; 2 - неферментированная оттока

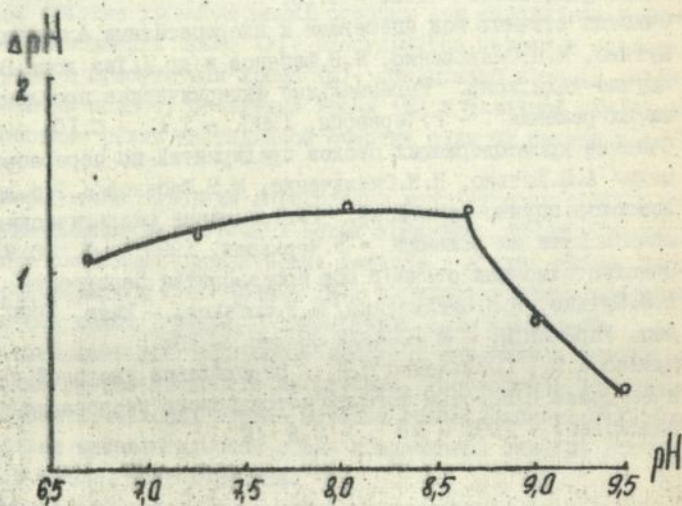


Рис. 3. Зависимость изменения ΔpH от исходного pH оточного раствора: $D_{CaCl_2} = 2$ г/л

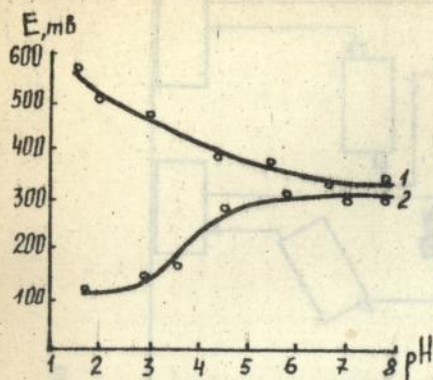


Рис. 4. Зависимость потенциала протравного (1) и дубильного (2) стоков от кислотности среды

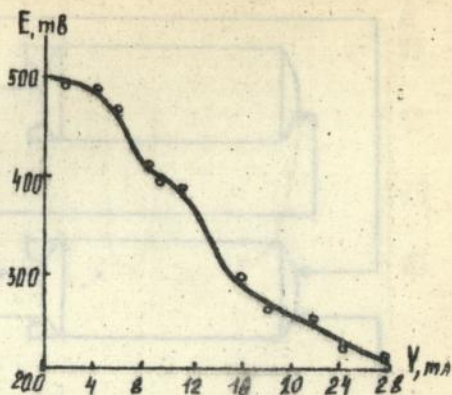


Рис. 5. Кривая титрования протрава-ного раствора дубильным раствором

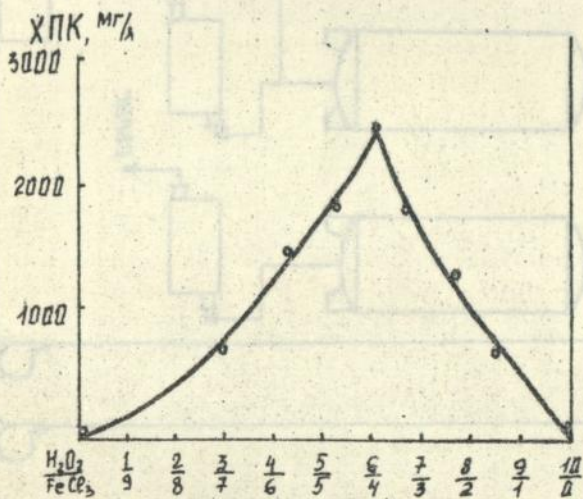


Рис. 6. Определение стехиометрического модельного соотношения фенилендиамина к окислительной смеси

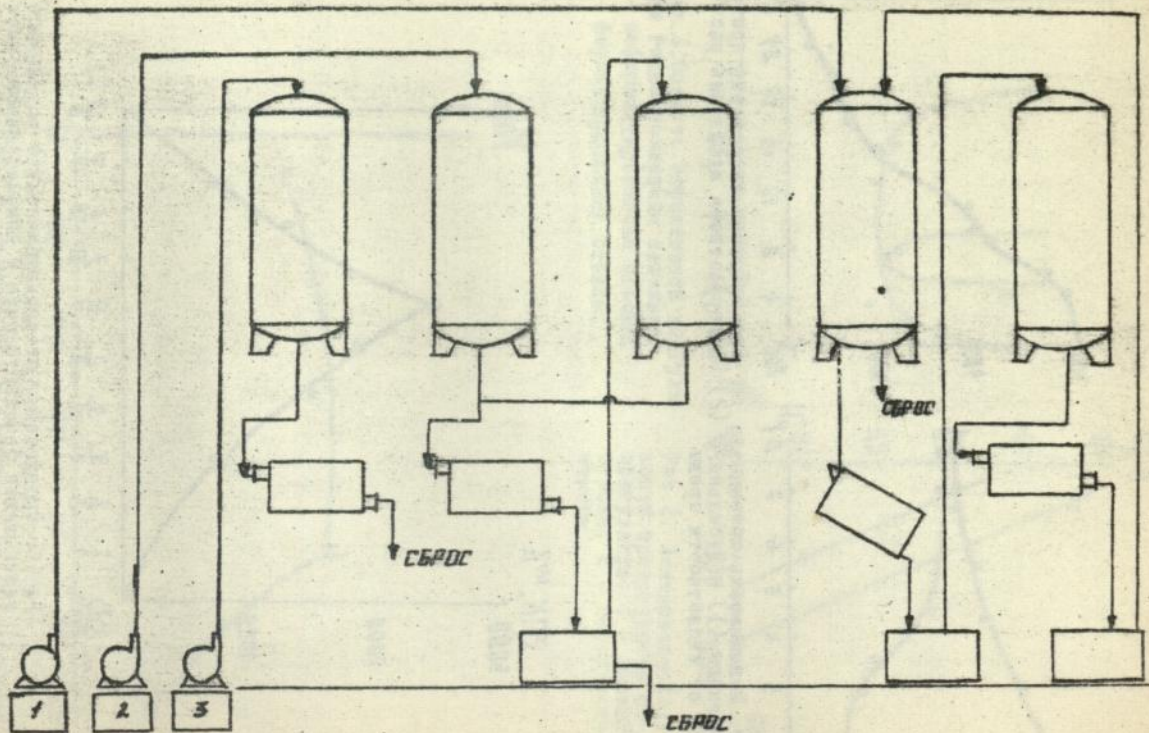


Рис. 7. Упрощенная технологическая схема

АНС ИЛ. Б. ШИНЖЛЭГЧИЙН
ХУҮР

468453

AB 25.932

AB 25.932