

Состав сточных вод кожевенного производства, повторное использование воды и образующихся осадков

Рецензия эксперта на статью получена
21.03.2025 [The expert review of the article
was received on March 21, 2025]

Выбранная тема исследования обусловлена важностью сохранения окружающей среды. Вода является важным элементом жизни людей. Она используется во всех сферах жизнедеятельности человека: хозяйственно-бытовой, промышленной, сельскохозяйственной и т.д. С каждым годом объёмы используемой воды значительно увеличиваются. Согласно докладу ООН [1], за последние четыре десятилетия они возрастали примерно на 1 % каждый год. Согласно данным на 2022 год [2], сточные воды распределены по отраслям следующим образом: жилищно-коммунальные — 25 %, сельскохозяйственные — 9 %, промышленные — 63 %, другие стоки — 3 %. Перед сбросом в водные объекты все сточные воды должны быть очищены: «п. 113: б) значения показателей общих свойств сточных вод и концентраций загрязняющих веществ в сточных водах не должны превышать максимальные допустимые значения показателей и концентраций по перечню согласно приложению №5» [3].

К наиболее загрязнённым по содержанию вредных веществ относятся сточные воды промышленного сектора (кожевенных, металлургических, целлюлозно-бумажных заводов, предприятий нефтяной промышленности и машиностроения, молочной промышленности). Это обусловлено возрастающей сложностью технологических процессов, для которых с каждым годом требуется всё больше воды. Для уменьшения использования воды промышленными предприятиями стремятся к созданию таких технологических систем очистки, которые позволят организовать безотходное производство. Так, в Дурбане [4], который является третьим по величине городом в Южной Африке,

Рассматриваются технологии рециркуляции сточных вод и утилизации образующегося осадка, а также их влияние на функционирование системы водного хозяйства предприятия

с 2001 года ежедневно очищаются и повторно используются для нужд лёгкой и нефтеперерабатывающей промышленности сточные воды количеством, эквивалентным 13 «олимпийским» бассейнам.

Направлению повторного использования осадка сточных вод в настоящее время также уделяется пристальное внимание — например, одним из приоритетных способов является применение электрифицированных мембран [5]. Данный способ очистки является экологически безопасным и позволяет повторно использовать образовавшийся осадок во многих сферах жизнедеятельности человека: сельское хозяйство, строительство, лекарственные изделия, товары общественного потребления. Ещё одним возможным способом утилизации образующегося осадка сточных вод кожевенного производства является его применение в строительной отрасли [6].

В ходе исследования вопросов эффективного использования ресурсов на предприятиях кожевенной промышленности рассматриваются технологии рециркуляции сточных вод и утилизации образующегося осадка, а также их влияние на функционирование системы водного хозяйства предприятия. Это позволит оценить возможность внедрения данных методов в существующие технологические схемы для повышения их эффективности.

УДК 628.386. Научная специальность 2.1.4.

Состав сточных вод кожевенного производства, повторное использование воды и образующихся осадков

С. Е. Алексеев, к.т.н., доцент; М. А. Жаров, аспирант, кафедра водоснабжения и водоотведения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)

Объектом исследования являются сточные воды кожевенного производства. Проблема очистки данного вида стоков остаётся актуальной на протяжении долгого периода времени в виду сложного химического состава и требующихся для их очистки сложных технологических схем. В данной обзорной статье рассматриваются два направления решения задачи, а именно применение технологии рециркуляции сточных вод и использование образующегося осадка. Рециркуляция воды позволяет как снизить негативное влияние на окружающую среду, так и повысить эффективность существующих технологических схем по очистке сточных вод. Повторное использование образующегося осадка позволит снизить затраты на закупку необходимых материалов. В конце исследования был сделан вывод о важности дальнейшего изучения вопроса интеграции технологии рециркуляции обработанных сточных в существующие технологические схемы.

Ключевые слова: очистка сточных вод, рециркуляция, повторное использование, хром, аэрация, биологическая очистка, осадок, мембранные технологии, обратный осмос, экология, нулевые выбросы, предельно допустимые концентрации.

UDC 628.386. Scientific specialty number: 2.1.4.

Composition of tannery wastewater, sludge utilization and effluent for reuse

S. E. Alekseev, PhD, Associate Professor; M. A. Zharov, postgraduate student, the Department of Water Supply and Sanitation, National Research Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGSU)

The object of the study is sewage from the tannery industry. The problem of cleaning this type of wastewater remains relevant for a long period of time due to its complex chemical composition and the complex technological schemes required for their purification. This review article discusses two ways to solve the problem, namely the use of wastewater recycling technology and the use of the resulting sludge. Water recycling allows both to reduce the negative impact on the environment and to increase the efficiency of existing technological schemes for wastewater treatment. Reuse of the resulting sludge will reduce the cost of purchasing the necessary materials. At the end of the study, it was concluded that it is important to further study the issue of integrating the technology of recycling treated wastewater into existing technological schemes.

Key words: wastewater treatment, recycling, reuse, chromium, aeration, biological treatment, sediment, membrane technologies, reverse osmosis, ecology, zero emissions, maximum allowable concentrations.

Объект исследования — процесс очистки сточных вод от предприятий кожевенной промышленности.

До 85 % объёма образующихся сточных вод предприятий по обработке кож составляют загрязнённые производственные воды (технологический сток, промывка оборудования и производственных площадей). Состав образующегося общего стока кожевенного производства может быть охарактеризован следующим образом: большое количество взвешенных веществ [7] (500–7300 мг/л), представленных органическими примесями и твёрдыми нерастворимыми веществами также органического происхождения. На



всех этапах обработки и выделки шкур в сточные воды попадает значительные количества белковых веществ и эмульгированных жиров, ввиду чего наблюдается высокое содержание биологически окисляемой органики по показателю БПК₅ (200–3500 мг О₂/л) и большое общее содержание органических веществ по показателю ХПК (400–9500 мг О₂/л).

Производственные сточные воды с высоким содержанием неорганических веществ (хлориды, сульфиды, известь, сернистый натрий) и дисперсные загрязнения поступают от подготовительных производственных операций (отмока, зольения и обеззоливания кож), значение водородного показателя pH до 13,5.

Наиболее концентрированные сточные воды, содержащие преимущественно органические вещества, поступают от операций дубления и крашения кож. Современные технологии обработки кож подразумевают использование широкого спектра промышленных реагентов особенно на стадиях дубления: хромовое дубление (сульфат хрома, сульфат натрия, карбонат натрия), синтановое дубление (фенолы, конденсированные полифенолы) или растительное дубление (танины, органические кислоты). Сточные воды от процессов дубления обычно весьма кислые и имеют значение pH от 3,0 до 6,0. При использовании хромового дубления кож содержание ионов хрома может достигать 2200–3500 мг/л, что делает прак-

тически невозможным применение биологических процессов очистки воды от органических загрязнений.

Одна из возможных технологических схем по очистке сточных вод кожевенных производств для их повторного использования состоит из следующих технологических процессов: осаждение, процесс адсорбции и удаления жиров, процесс умягчения жёсткой воды, применение обратного осмоса [8]. Процесс умягчения жёсткой воды предусматривается для удаления из стоков ионов кальция и магния, а также других минеральных веществ.

Данный процесс может быть осуществлён двумя возможными методами [8]:

1. Метод Уильяма Кларка — добавляемый гидроксид кальция вступает в реакцию с гидрокарбонатами, тем самым образуя карбонатный осадок (жёсткость воды устраняется путём преобразования гидрокарбонатов в карбонаты).

2. Метод Calgon — гексафосфат натрия при добавлении в воду с повышенной жёсткостью проявляет себя как анион (его добавление заставляет ионы магния и кальция, содержащиеся в жёсткой воде, вытеснять ионы натрия). Работа данной установки была проверена компьютерным моделированием. К преимуществам этой схемы можно отнести следующее показатели: а) низкая стоимость оборудования установки; б) высокая степени очистки сточных вод; в) малые габариты устанавливаемого оборудования; г) в установке применяются методы реализации «зелёных» технологий; д) возможность повторно использовать сточные воды, прошедшие дополнительную очистку, в технологических процессах предприятия; е) удобство управления процессом. К основным недостаткам можно отнести следующие: а) требуется регулярное и квалифицированное техническое обслуживание и соответствующий персонал; б) требуется предварительная механическая очистка для возможного применения технологии рециркуляции сточных вод.

Достаточно эффективным представляется биологический метод очистки сточных вод кожевенного производства

для повторного использования с применением специального микробного консорциума (*Microbial consortium*) [9], который представляет собой достаточно новый биотехнологический подход в вопросе очистки сточных вод кожевенного производства. Использование микроорганизмов в процессах очистки сточных вод давно зарекомендовало себя как наиболее эффективный метод очистки, но использование только одного вида таких организмов может не дать желаемого эффективного результата очистки стоков. Применение микробных консорциумов позволяет значительно повысить эффективность очистных сооружений. Это подтверждается результатами проведённых исследований [9]. Основопологающий принцип данного способа заключается в использовании симбиотических отношений между используемыми видами микроорганизмов. К преимуществам данной технологии относят следующие показатели: быстрое удаление загрязняющих веществ, возможность рециркуляции сточных вод, повышение экологической устойчивости и безопасности. Так, для кожевенного производства предлагается использование следующего микробного консорциума [9]: микроводоросли и цианобактерии.

Перспективным методом обработки и повторного использования образующегося осадка, полученного в результате очистки сточных вод, является использование электрохимических реактивных мембран (ЭХРМ) [5]. В составе этой технологии объединяются электрокатализ, стехиометрические преобразования и электрохимическое разделение, которые регулируются с помощью изменения электродных потенциалов и силы тока в активной ячейке. В отличие от традиционных технологий очистки использование ЭХРМ не просто позволяет очищать сточные воды от загрязнителей, но и получать отходы пригодные для утилизации, которые могут быть использованы в различных сферах жизнедеятельности человека: сельское хозяйство, строительство, изготовление лекарственных препаратов, товаров общественного потребления. Основная цель применения рассмотренной технологии — получение таких конечных продуктов, которые не уступали бы материалам, созданным в традиционном технологическом процессе.

Для реализации технологии ЭХРМ необходимо: а) соблюдение оптимального баланса между реакционной способностью, селективностью мембран и стабильностью параметров процесса; б) выработка технологических параметров процесса,

которые бы способствовали повышению эффективности удаления веществ, содержащихся в сточной воде; в) повышение производительности оборудования, используемого для отделения загрязнений в ячейках с ЭХРМ. Данная технология является экологически безопасной, то есть в результате её работы не образуются вредных выбросов, которые могли бы попадать в окружающую среду. Основным недостатком данной технологии на сегодняшний день, является её ограниченное применение. Хотя авторы технологии в публикации [5] и рассказывают об успешном применении ЭХРМ для очистки образца стока промышленного предприятия, однако данная технология всё ещё не применяется в условиях промышленного производства.

Одним из перспективных методов по повторному использованию образующегося осадка сточных вод можно считать использование обезвоженных осадков в качестве добавки в строительные материалы. Такое использование осадков сточных вод является проверенной практикой, которая с каждым годом получается всё новое и новое развитие. Добавление обезвоженных инертных минеральных осадков позволяет снизить затраты на покупку сырья для строительных материалов и снизить разрушающее воздействие на окружающую среду, при вывозе образующихся осадков на полигоны для их захоронения. Так, в исследовании [6] анализируется применение осадков в качестве добавок для строительного кирпича. Это возможно при добавлении 10% хромового осадка в состав смеси и её обжиге при температуре 1000–1080 °С. Полученный материал, по мнению авторов, будет об-

Применение схем водного хозяйства в промышленных производствах с повторным использованием воды и утилизацией осадков всегда требует большого и серьёзного анализа, который будет выступать обоснованием для определения технических возможностей и экономической целесообразности их внедрения

ладать всеми необходимыми свойствами (низкое водопоглощение, высокая прочность на сжатие и др.). В результате проведённых лабораторных испытаний было установлено, что полученные образцы имеют оптимальные характеристики для их использования в качестве строительных материалов, но только в ограниченных условиях.

Ещё одним интересным методом по повторному использованию образующегося органического осадка сточных вод кожевенного производства является применение компостированного осадка для снижения микробной биомассы при сохранении определенных видов бактерий [10]. Процесс биодegradации направлен на переработку органических отходов и снижение их токсичности. В результате правильного применения компостированного осадка кожевенного производства может быть увеличено количество определенных групп растений и уменьшено их разнообразие, что окажет положительное влияние при использовании осадка в качестве грунта в селекционных хозяйствах.

Также перспективным направлением утилизации и повторного использования

осадка вод, образующегося на станциях очистки, является его применение в качестве добавки для удобрений [11]. Как уже было отмечено выше, осадки от обработки сточных вод кожевенного производства содержат в себе большое количество органических и минеральных питательных веществ, а также макроэлементов, которые могут значительно повлиять на физические и химические свойства почвы. Так, например, осадок может восполнять дефицит азота, фосфора и калия в почве, тем самым улучшая структуру почвы, регулируя её pH, а также повышать пористость почвы, воздушную проницаемость и водоудерживающую способность. При использовании осадка в качестве удобрения можно сократить количество вносимых минеральных химических удобрений, что снизит производственные затраты в сельском хозяйстве и нагрузку на окружающую среду от внесения химических удобрений. Эта технология получила достаточно широкое применение, например, на кожевенных заводах компаний Ningbo Shunfan Leather Production и Tongtian Start Group в провинции Чжэцзян на юге КНР.

Заключение

В ходе выполнения данной работы были проанализированы различные методы обработки сточных вод и применения образующихся осадков для нужд производственной деятельности в различных сферах. Исходя из данных, приведённых в проанализированных работах [4–11], можно сделать вывод о том, что описанные технологии могут иметь широкое распространение и их применение активно развивается во многих отраслях промышленности. Рассмотренные технологии действительно позволяют снизить негативное влияние на окружающую среду и повысить эффективность технологической схемы очистки сточных вод в целом. Внедрение технологии рециркуляции обработанных сточных вод в существующие технологические процессы производства, позволит снизить негативное воздействие на водные объекты, а эффективная утилизация образующихся осадков сточных вод позволит снизить затраты производств на закупку сырья и нагрузку по отходам на окружающую природную среду.

Однако применение схем водного хозяйства в промышленных производствах с повторным использованием воды и утилизацией осадков всегда требует большого и серьёзного анализа, который будет выступать обоснованием для определения доступных технических возможностей и экономической целесообразности их внедрения. ●

1. Доклад ООН: преодолеть водный кризис можно только сообща [Электр. текст]. «Новости ООН» от 21.03.2023. Режим доступа: news.un.org/ru. Дата обращения: 13.03.2025.
2. Бузин И. Современные методы очистки сточных вод [Электр. текст]. Испытательный центр «МГУЛАБ» от 27.05.2022. Режим доступа: msulab.ru. Дата обращения: 15.03.2025.
3. Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации: Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 №644 (ред. от 28.11.2023).
4. Saporiti N., Robins E. Scaling up water reuse: Why recycling our wastewater makes sense. World Bank Blogs of August 23, 2021. Web-source: blogs.worldbank.org. Access date: March 14, 2025.
5. Gao J. Electrified membrane for water treatment and resource recovery: Advancing multiscale strategies in gas-involving reactions. The dissertation of PhD in Environmental Engineering. The Department of Civil and Environmental Engineering of the New Jersey Institute of Technology. Award date: August 31, 2024. Web-source: digitalcommons.njit.edu. Access date: March 12, 2025.
6. Kizinievič O., Kizinievič V., Malaiškieņ Ju. Use of tannery sludge in clay brick manufacturing. Environmental Engineering and Management Journal. 2020. Vol. 19. Issue 5. Pp. 839–848.
7. Ricky R., Shanthakumar S., Ganapathy P.G., Chiampo F. Zero liquid discharge system for the tannery industry — An overview of sustainable approaches. Recycling. 2022. Vol. 7. Issue 3. 17 p.
8. Kumar K.R., Tarun V.B., Sriram A.S. Recycling and removal waste water from the leather industries. International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET). 2021. Vol. 8. Issue 8. Pp. 941–955.
9. Sharma M., Agarwal S., Malik R.A., Kumar G., Pal D.B., Mandal M., Sarkar A., Bantun F., Haque Sh., Singh P., Srivastava N., Gupta V.K. Recent advances in microbial engineering approaches for wastewater treatment: A review. Bioengineered. 2023. Vol. 14. Issue 1. Pp. 141–165.
10. Ferreira Araujo A.S., de Araujo Pereira A.P., Mendes L.W. Applications of Cr-rich composted tannery sludge in the soil decrease microbial biomass and select specific bacterial groups. Environmental Science and Pollution Research. 2022. Vol. 29. Pp. 75113–75118.
11. Guo-Tao F., Zhi-Hua Sh., Li Sh., Hui Ch. The production of organic fertilizer using tannery sludge. Journal of the American Leather Chemists Association. 2013. Vol. 108. Issue 5. Pp. 189–196.

References — see page 78.

Composition of tannery wastewater, sludge utilization and effluent for reuse. Pp. 20–22.

Stanislav E. Alekseev, PhD, Associate Professor; **Maxim A. Zharov**, postgraduate student, the Department of Water Supply and Sanitation, National Research Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGSU)

1. *Doklad OON: preodolet' vodnyj krizis mozno tol'ko soobshcha* [The water crisis can only be overcome together: UN report]. "Novosti OON" [UN News] of March 21, 2023. Web-source: news.un.org/ru. Access date: March 13, 2025. [In Russian]
2. I. Buzin. *Sovremennye metody ochistki stochnykh vod* [Modern methods of wastewater treatment]. *Ispytatel'nyj tsentr "MGULAB"* ["Moscow State University's Lab" Testing Center] of May 27, 2022. Web-source: msulab.ru. Access date: March 15, 2025. [In Russian]
3. *Ob utverzhdenii Pravil kholodnogo vodosnabzhenija i vodootvedenija i o vnesenii izmenenij v nekotorye akty Pravitel'stva Rossijskoj Federatsii* [On approval of the Rules for cold water supply and sanitation and on amendments to certain acts of the Government of the Russian Federation]. *Postanovlenie Pravitel'stva RF ot 29.06.2013 No. 644 (red. of 28.11.2023)* [Resolution of the Government of the Russian Federation No. 644 of July 29, 2013 (as amended on November 28, 2023)]. [In Russian]
4. N. Saporiti, E. Robins. Scaling up water reuse: Why recycling our wastewater makes sense. World Bank Blogs of August 23, 2021. Web-source: blogs.worldbank.org. Access date: March 14, 2025.
5. J. Gao. Electrified membrane for water treatment and resource recovery: Advancing multiscale strategies in gas-involving reactions. The dissertation of PhD in Environmental Engineering. The Department of Civil and Environmental Engineering of the New Jersey Institute of Technology (NJIT). Award date: August 31, 2024. Web-source: digitalcommons.njit.edu. Access date: March 12, 2025.
6. O. Kizinievič, V. Kizinievič, Ju. Malaiškienė. Use of tannery sludge in clay brick manufacturing. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2020. Vol. 19. Issue 5. Pp. 839–848.
7. R. Ricky, S. Shanthakumar, P.G. Ganapathy, F. Chiampo. Zero liquid discharge system for the tannery industry — An overview of sustainable approaches. *Recycling*. 2022. Vol. 7. Issue 3. 17 p.
8. K.R. Kumar, V.B. Tarun, A.S. Sriram. Recycling and removal waste water from the leather industries. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 2021. Vol. 8. Issue 8. Pp. 941–955.
9. M. Sharma, S. Agarwal, R.A. Malik, G. Kumar, D.B. Pal, M. Mandal, A. Sarkar, F. Bantun, Sh. Haque, P. Singh, N. Srivastava, V.K. Gupta. Recent advances in microbial engineering approaches for wastewater treatment: A review. *Bioengineered*. 2023. Vol. 14. Issue 1. Pp. 141–165.
10. A.S. Ferreira Araujo, A.P. de Araujo Pereira, L.W. Mendes. Applications of Cr-rich composted tannery sludge in the soil decrease microbial biomass and select specific bacterial groups. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. Vol. 29. Pp. 75113–75118.
11. F. Guo-Tao, Sh. Zhi-Hua, Sh. Li, Ch. Hui. The production of organic fertilizer using tannery sludge. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2013. Vol. 108. Issue 5. Pp. 189–196.