

## ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ КОЛАГЕНВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ВІДНОСНО ПРОМИСЛОВИХ БАРВНИКІВ

*Досліджено можливість використання колагеновмісних матеріалів, одержаних з недублених відходів шкіряного виробництва, для очищення стічних вод від промислових барвників. Методом одноступінчастої статичної сорбції вивчено умови та кінетику поглинання барвника з модельного фарбувального розчину. Встановлено, що ступінь очищення залежить від характеристики застосованих сорбентів, їх витрати та часу контакту фаз. Впровадження одержаних результатів сприятиме більш раціональному використанню сировинних та матеріальних ресурсів, зменшенню шкідливого навантаження на довкілля.*

*Ключові слова: шкіряна промисловість, відходи, очищення, сорбція, барвники, колагенвмісні матеріали*

O.A. ANDREYEVA, M.M. TEGZA, L.A. MAISTRENKO

Kyiv National University of Technologies and Design

### SORPTION CAPACITY OF COLLAGEN-CONTAINING MATERIALS REGARDING INDUSTRIAL DYES RESEARCH

*The possibility of using collagen-containing materials obtained from untanned leather wastes to purify wastewater from industrial dyes has been investigated. With the help of the method of single-stage static sorption we have studied the kinetics and conditions of the absorption of the dye from model dyeing solution. It was established that the degree of purification depends on the characteristics of the sorbents applied, their consumption and the time of phases' contact. Implementation of the results will contribute to a more rational use of raw material and resources, reducing harmful impact on the environment.*

*Keywords: leather industry, waste, purification, sorption, dyes, collagen-containing materials*

#### Вступ

Однією з найважливіших проблем промислових центрів є утилізація відходів виробництва та споживання [1]. Стічні води фарбувально-оздоблювальних виробництв підприємств легкої промисловості містять барвники, сполуки хрому (VI) та інші забруднення у кількостях, які значно перевищують граничнодопустимі концентрації, при яких дозволяється надходження стічних вод на біологічні очисні споруди [2-4]. Незважаючи на різноманітність сучасних методів очищення стічних вод від барвників, зберігається актуальність оптимізації існуючих та пошук нових методів очищення, а також створення нових ефективних і економічно раціональних технологій звільнення стічних вод від барвників. Аналіз літератури свідчить про те, що досить ефективним методом видалення барвників з розчинів є сорбційний метод, результативність якого залежить від характеристик застосованих сорбентів та умов їх застосування [3, 5-6].

Оскільки під час виробництва натуральної шкіри утворюється величезна кількість не лише рідких, а й твердих, головним чином, протеїновмісних відходів, проблемою їх переробки та практичного застосування займаються багато фахівців як в Україні та поза її межами: Михайлов О.М., Журавський В.А., Ліщук В.І., Горбачов А.А., Карпуніна Л.І., Олійник М.М., Чурсін В.І., Райх Г., Сапожнікова А.І. та інші [4].

Останнім часом на кафедрі технології шкіри та хутра нашого університету спільно з Миколаївським підприємством ТОВ «ТОМІГ» проводяться комплексні дослідження нової серії колагенвмісних матеріалів, одержаних з недублених відходів шкіряного виробництва: міздрі, голиної обрізи, непридатних для виготовлення шкіри шматків голиного спилку. За участю авторів встановлено різні напрями використання дрібноволокнистого колагенвмісного матеріалу: у якості моделі колагену, для наповнювання м'ясо-ковбасних виробів та шкіри, освітлення виноматеріалів тощо [7]. Наявність розвиненої питомої поверхні і значної кількості функціональних груп дає підставу передбачити можливість використання цього матеріалу для очищення виробничих розчинів та стічних вод, що містять небезпечні для навколишнього середовища реагенти, наприклад, сполуки хрому та промислові барвники.

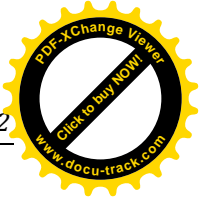
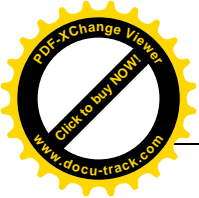
Виходячи з викладеного, сформульовано мету даної роботи: дослідити сорбційну здатність колагенвмісних матеріалів, одержаних з недублених відходів шкіряного виробництва, для створення сорбційного методу очищення стічних вод від барвників. Поставлено задачі: вивчити сорбційну здатність колагенвмісних матеріалів відносно промислових барвників на модельному фарбувальному розчині, встановити закономірності сорбції барвника з цього розчину, визначитися з параметрами процесу сорбції.

Для вирішення поставлених задач були задіяні поширені та більш сучасні методи аналізу: фотоколориметричний, математична статистика, а також одноступінчаста статична сорбція.

#### Результати дослідження, їх обговорення

Як предмет дослідження розглядали удосконалення методу очищення стічних вод шкіряних підприємств від екологічно небезпечних реагентів за допомогою сорбентів волокнистої структури на основі недублених шкіряних відходів, що володіють здатністю вилучати різноманітні компоненти з різних середовищ; а також самі сорбенти та фарбувальний розчин.

У якості сорбентів застосували декілька колагенвмісних матеріалів:



- Сорбент I – новий колагенвмісний матеріал, виготовлений у ТОВ «ТОМІГ»;
- Сорбент II – іноземний голинний порошок (країна-виробник – Нідерланди);
- Сорбент III – вітчизняний голинний порошок (ГОСТ 28508-90),

які, хоча й різні за виробником, проте, близькі за своїми походженням та природою; це зроблено для виявлення найбільш результативного сорбенту.

Основні характеристики нового колагенвмісного матеріалу (Сорбент I), який зовні нагадує стандартний голинний порошок: масова частка голинної речовини – 86,4 %; масова частка жирових речовин – 1,2 %; масова частка мінеральних речовин – 4,9 %; рН 1,0 %-ого розчину – 5,70; середній розмір частинок 0,118-0,124 мм.

Модельний фарбувальний розчин концентрацією 1,0 г/л готували розчиненням у воді барвника кислотного чорного Deep Black. Для визначення здатності сорбувати барвник до його розчину додавали дрібноволоконисті колагенвмісні матеріали. Через певні проміжки часу відбирали проби для аналізу й вимірювали оптичну густину розчину на фотоелектроколориметрі при довжині хвилі  $\lambda = 590$  нм.

Ефективність очищення розчину від барвника визначали як сорбцію  $S$ , %, за формулою:

$$S = 100 \cdot (C_0 - C_1) / C_0 \tag{1}$$

де  $C_0$  та  $C_1$  – початкова та кінцева концентрація барвника (якій відповідає певна оптична густина  $D_0$  та  $D_1$ ).

Експериментально встановлено (табл. 1), що 80-90 %-ова сорбція досягається: у разі використання Сорбенту I – при витраті 1,0-2,0 % після 5-7 діб контакту фаз; Сорбенту II – при витраті 2,0 % після 3-5 діб контакту фаз; Сорбенту III – при витраті 2,0 % після 4-6 діб контакту фаз.

Отже, за здатністю сорбувати барвник кислотний чорний Deep Black колагенвмісні матеріали можна розташувати у послідовності: Сорбент I > Сорбент II > Сорбент III, оскільки сорбція при витраті 2,0 % для Сорбенту I – 90,4 % через 5 діб; для Сорбенту II – 84,9 % через 3 доби; для Сорбенту III – 80,8 % через 4 доби.

У попередніх дослідах авторами встановлено, що колагенвмісні матеріали, застосовані для очищення відпрацьованого дубильного розчину, містять від 1,1 до 3,0 % сполук хрому (у перерахунку на оксид). На нашу думку, одним з шляхів утилізації одержаного шламу може бути його повторне використання у якості сорбенту – для очищення відпрацьованих розчинів, наприклад, фарбувальних.

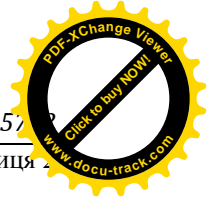
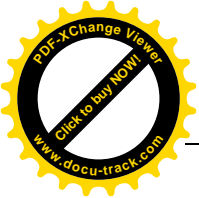
З урахуванням викладеного, найбільш ефективний з досліджуваних матеріалів – Сорбент I після очищення дубильного розчину від сполук хрому використали ще раз – для сорбції барвника кислотного чорного Deep Black з модельного фарбувального розчину концентрацією 1,0 г/л. Витрата сорбенту 0,25-2,0 % від маси розчину барвника.

Таблиця 1

**Оптична густина та ефективність очищення фарбувального розчину вихідними сорбентами**

Час контакту фаз, доба	Оптична густина $D$ при витраті сорбенту					Сорбція $S$ , %, при витраті сорбенту				
	0,25 %	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %	0,25 %	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Сорбент I</b>										
0	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	–	–	–	–	–
1	0,52	0,31	0,28	0,25	0,22	28,8	57,5	61,6	65,8	69,9
5	0,24	0,15	0,13	0,10	0,07	67,1	79,5	82,2	86,3	90,4
6	0,24	0,15	0,13	0,09	0,07	67,1	79,5	82,2	87,7	90,4
7	0,24	0,13	0,12	0,09	0,07	67,1	82,2	83,6	87,7	90,4
<b>Сорбент II</b>										
1	0,36	0,31	0,30	0,22	0,16	50,7	57,5	58,9	69,9	78,1
2	0,32	0,29	0,28	0,2	0,15	56,2	60,3	61,6	72,6	79,5
3	0,32	0,29	0,27	0,17	0,11	56,2	60,3	63,0	76,7	84,9
4	0,32	0,29	0,27	0,17	0,11	56,2	60,3	63,0	76,7	84,9
5	0,32	0,29	0,27	0,17	0,11	56,2	60,3	63,0	76,7	84,9
<b>Сорбент III</b>										
1	0,59	0,50	0,34	0,34	0,33	19,2	31,5	53,4	53,4	54,8
3	0,44	0,32	0,34	0,34	0,19	39,7	56,2	53,4	53,4	74,0
4	0,35	0,31	0,27	0,25	0,14	52,1	57,5	63,0	65,8	80,8
5	0,34	0,30	0,26	0,24	0,14	53,4	58,9	64,4	67,1	80,8
6	0,34	0,30	0,26	0,24	0,14	53,4	58,9	64,4	67,1	80,8

Як видно з табл. 2, порівняно з вихідним сорбентом сорбція барвника хромованим сорбентом знижується у декілька разів, проте, навіть у цьому випадку з розчину вилучається до 30 % барвника.



## Результати очищення модельного фарбувального розчину хромованим Сорбентом I

Час контакту фаз	Сорбція S, %, при витраті сорбенту				
	0,25 %	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %
1 год	0,0	2,7	5,4	8,1	10,8
2 год	0,0	5,4	5,4	10,8	10,8
3 год	2,7	5,4	8,1	10,8	10,8
4 год	2,7	8,1	10,8	10,8	13,5
1 доба	2,7	8,1	10,8	10,8	13,5
2 доби	10,8	13,5	16,2	18,9	18,9
5 діб	18,9	24,3	27,0	29,7	32,4
6 діб	21,6	24,3	27,0	32,4	32,4
7 діб	21,6	24,3	27,0	32,4	32,4

## Висновки

Методами одноступінчастої статичної сорбції та фотоколориметрії досліджено умови та кінетику поглинання дрібноволоконистими колагенвмісними матеріалами – похідними недублених відходів шкіряного виробництва – промислового барвника з модельного фарбувального розчину. Зменшення оптичної густини останнього у часі вказує на сорбційну здатність досліджуваних матеріалів щодо кислотного чорного Deep Black. При цьому виявлено, що ступінь очищення фарбувального розчину залежить від виду сорбенту, його витрати і тривалості процесу сорбції. Максимально вилучати барвник (на рівні 90 %) здатний матеріал, одержаний в умовах ТОВ «ТОМІГ» (Сорбент I), при витраті 2,0 % після 5-6 діб сорбції. Інші сорбенти – відомі голинні порошки (Сорбент II та Сорбент III) – менш ефективні. Виявлені закономірності можна пояснити різною спорідненістю барвника до поверхневої структури застосованих сорбентів. Встановлено, що після використання колагенвмісних матеріалів у якості сорбентів сполук хрому їх можна повторно застосовувати для очищення фарбувальних розчинів. Зниження вмісту барвника у розчині на 32,4 % після 6-тидобової сорбції хромованим реагентом (при витраті у 1,5-2,0 %) – достатньо вагомих аргумент для подальшого удосконалення методу очищення відпрацьованих фарбувальних розчинів на підприємствах легкої промисловості.

## Література

1. Промислова екологія: Навч. посіб. / [С. О. Апостолук, В. С. Джигирей, А. С. Апостолук та ін.]. – К. : Знання, 2005. – 474 с.
2. Душин Б. М. Методы очистки сточных вод кожевенных заводов / Б. М. Душин, В. И. Григорьева, Л. А. Фридман. – М. : Легкая промышленность, 1978. – 96 с.
3. Евлантьев С. С. Исследование методов очистки сточных вод текстильного производства от красителей / С. С. Евлантьев, А. А. Войтюк, Н. А. Сахарова // Научный потенциал регионов на службу модернизации. – Астрахань : АИСИ. – 2012. – №2(3). – С. 111-113.
4. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : [монографія] / А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреева, О. Д. Орлова. – К. : КНУТД, 2007. – 190 с.
5. Петрушка І. М. Очищення стічних вод від барвників природними сорбентами / І. М. Петрушка, Г. З. Леськів, Г. І. Плахтій // Хімія, технологія речовин та їх застосування : [збірник наукових праць] / відповід. ред. Й. Й. Ятчишин. – Львів : Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2003. – 364 с.
6. Пат. RU 2475455, C02F1/28, C02F103/14. Способ сорбционной очистки сточных вод от красителей / Сазонова А. В., Мальцева В. С. – № 201113645105/05; Заявл.01.09.2011; Опубл.20.02.2013; Бюл. № 5.
7. Майстренко Л. А. Современные препараты коллагена: свойства, практическое применение / Л. А. Майстренко, О. А. Андреева, М. М. Тегза: материалы IV Международной научной конференции [«Химия, структура и функция биомолекул»], (Минск, 17-19 октября 2012 г.) / Институт биоорганической химии НАН Беларуси. – Минск, 2012. – С. 136–137.

## References

1. S. O. Apostolyuk, V. S. Dzhigirey, A. S. Apostolyuk et al., Promyslova ekologiya: Navch. posib., Znannya, Kyiv, 2005. [in Ukrainian]
2. B. M. Dushin, V. I. Grigoreva and L. A. Fridman, Metodyi ochistki stochnykh vod kozhevnykh zavodov, Legkaya promyshlennost, Moskva, 1978. [in Russian]
3. S. S. Evlantev, A. A. Voytyuk, N. A. Saharova, Issledovanie metodov ochistki stochnykh vod tekstilnogo proizvodstva ot krasiteley, Nauchnyy potentsial regionov na sluzhbu modernizatsii, 2(3), 2012, s. 111-113. [in Russian]
4. A. A. Horbachov, S. M. Kerner, O. A. Andreyeva, O. D. Orlova, Osnovy stvorenniya suchasnykh tekhnolohiy vyrobnytstva shkiry ta khutra: [monohrafiya], KNUVD, Kyiv, 2007. [in Ukrainian]
5. I. M. Petrushka, H. Z. Les'kiv, H. I. Plakhtiy, Ochyshchennya stichnykh vod vid barvnykh pryrodnykh sorbentamy, Khimiya, tekhnolohiya rechovin ta yikh zastosuvannya, Vydavnytstvo Natsional'noho universytetu «L'viv'ska politekhnika», L'viv, 2003. [in Ukrainian]
6. Pat. RU 2475455, C02F1/28, C02F103/14. Sposob sorbtsionnoy ochistki stochnykh vod ot krasiteley / Sazonova A. V., Maltseva V. S. – № 201113645105/05; Zajavl. 01.09.2011; Opubl. 20.02.2013; Bul. № 5. [in Russian]
7. L. A. Maystrenko, O. A. Andreeva, M. M. Tegza, Sovremennyye preparaty kollagena: svoystva, prakticheskoe primenenie, materialy IV Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii, (Himiya, struktura i funktsiya biomolekul, 2012), Minsk, Minsk: Institut bioorganicheskoy himii NAN Belarusi, 17-19 oktyabrya, s. 136–137. [in Russian]

Рецензія/Peer review : 20.6.2014 р.

Надрукована/Printed : 16.7.2014 р.

Рецензент: Завідувач кафедри техногенної безпеки та тепломасообмінних процесів КНУТД д.т.н., проф. Панасюк І. В.