УДК 628.316.12:675.08

АНДРЕЄВА О.А., ТЕГЗА М.М., МАЙСТРЕНКО Л.А.
Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ КОЛАГЕНВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ВІДНОСНО СПОЛУК ХРОМУ

Мета. *Очищення стічних вод шкіряних підприємств від токсичних сполук хрому шляхом використання колагенвмісних матеріалів, одержаних з недублених відходів.*

Методика. *Методом одноступінчастої статичної сорбції досліджено умови та кінетику поглинання хрому з модельного та відпрацьованого дубильного розчину.*

Результати. *Встановлено, що ступінь очищення дубильного розчину залежить від характеристики застосованих сорбентів, їх витрати та часу контакту фаз.*

Наукова новизна. *Оскільки колагенвмісні матеріали одержані за новою технологією, вперше досліджено їх сорбційну здатність відносно сполук хрому.*

Практична значимість. *Запропонований спосіб сорбційного очищення стічних вод розширює асортимент застосовуваних сорбентів; дозволяє використовувати в якості сорбентів матеріали, отримані з відходів шкіряного виробництва; досягає 80-90 %-ого очищення від токсичних сполук хрому.*

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

Вступ. Щорічно підприємствами легкої промисловості скидається в стічні води величезна кількість хімічних реагентів, які використовуються при виготовленні шкіри, хутра, тканин, пряжі та інших виробів [1-3]. Особливу небезпеку для біосфери та здоров’я людини представляють стічні води шкіряного виробництва, які містять токсичні сполуки хрому (VI) і хрому (III), тому перед скиданням у поверхневі джерела такі стоки підлягають обов’язковому очищенню. Відомі способи очищення стічних вод від цих шкідливих речовин (реагентна коагуляція, напірна флотація, хімічна деструкція тощо) дорогі, складні й недостатньо ефективні [1-4]. Разом з тим, одним з найбільш ефективних методів глибокого очищення стічних вод шкіряно-хутрових підприємств вважається сорбція, перевага якої полягає у тому, що вона, незалежно від значень pH середовища, дозволяє витягувати важкі метали з великих об’ємів стічних вод при одночасному їх знешкодженні. У якості сорбентів застосовують різні штучні та пористі природні матеріали, проте, мінеральні сорбенти мало поширені через велику енергію їх взаємодії з молекулами води, яка іноді перевищує енергію адсорбції [4-5].

З урахуванням викладеного, пошук нових ефективних сорбентів-осаджувачів для очищення стоків в статичному режимі є актуальною задачею. Оскільки тверді колагенвмісні відходи шкіряного виробництва – відносно недорогі матеріали, які завдяки своїй поліфункціональності здатні взаємодіяти з різними хімічними реагентами [2], їх використання в системі очищення стоків, у тому числі від сполук хрому, може бути економічно вигідним і перспективним.

Постановка завдання. Метою роботи було дослідити сорбційну здатність колагенвмісних матеріалів, одержаних з недублених відходів шкіряного виробництва,

для створення сорбційного способу очищення стічних вод від сполук хрому. Для реалізації даної мети сформулювали наступні завдання: вивчити сорбційну здатність колагенвмісних матеріалів відносно сполук хрому на модельному дубильному розчині; встановити закономірності процесу сорбції сполук хрому з відпрацьованого дубильного розчину, одержаного в умовах діючого підприємства; попередньо визначитися з параметрами сорбції сполук хрому колагенвмісними матеріалами.

За об'єкт дослідження обрали процес сорбції колагенвмісними матеріалами сполук хрому з відпрацьованих розчинів шкіряного виробництва. У якості предмета дослідження розглядали удосконалення способу 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 ці самі сорбенти та хромвмісні розчини. У роботі застосували поширені у практиці шкіряно-хутрового виробництва та сучасні методи аналізу: потенціометричний, фотоколориметричний, мікроскопічний, математичну статистику, а також одноступінчасту статичну сорбцію.

Результати дослідження. У якості сорбентів використали колагенвмісні матеріали з дрібноволокнистою структурою, одержані з недублених відходів шкіряного виробництва (міздрі, голинної обрізі та непридатних для виробництва шкіри шматків голинного спилку): Сорбент І – новий колагенвмісний матеріал, виготовлений за технологією Миколаївського шкіряного підприємства ТОВ «ТОМІГ» (характеристика наведена у табл. 1); Сорбент ІІ – іноземний голинний порошок (країна-виробник − Нідерланди); Сорбент ІІІ – вітчизняний голинний порошок (ГОСТ 28508-90). Застосування у роботі декількох матеріалів, різних за виробником, проте, близьких за своїми походженням та природою, зроблено для виявлення серед них найбільш ефективного сорбенту.

У роботі досліджували хромвмісні розчини, які очищали сорбційним методом за допомогою зазначених вище колагенвмісних матеріалів: *а)* модельний дубильний розчин (концентрація 2,0 г/л), одержаний розчиненням у гарячій воді стандартного сухого хромового дубителя (ТУ 2141-033-54138686-2003); *б)* дубильний розчин після проведення процесу хромового дублення шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби в умовах діючого підприємства ТОВ «ТОМІГ».

Таблиця 1

Характеристика Сорбенту І

П.ч.	Показник	Значення
1	Масова частка вологи, %	5,4
2	Масова частка голинної речовини, %	86,4
3	Масова частка мінеральних речовин, %	4,9
4	Масова частка жирових речовин, %	1,2
5	pH 1 %-ого розчину	5,70
6	Середній розмір частинок, мм: - у поперечному напряму	0,118
	- у поздовжньому напряму	0,124

Під час експерименту застосували метод одноступінчастої статичної сорбції, за яким до сорбенту додавали зразки стічних вод (модельних або виробничих розчинів), суміш перемішували. Через певні проміжки часу відбирали проби та аналізували їх на вміст компонентів фотоколориметричним методом [5,6]. Максимальний час контакту фаз становив 7 діб (подальше збільшення часу сорбції не мало сенсу через стабільність показника оптичної густини). В окремих випадках на початку сорбції здійснювали нетривале перемішування розчинів для виявлення більш раціональних умов процесу. Концентрацію матеріалів у розчинах визначали фотоколориметричним методом за оптичною густиною, потім на підставі кінцевої (C_1) та початкової (C_0) концентрацій (яким відповідали певні значення оптичної густини) визначали ефективність очищення як сорбцію S, %, за формулою (1):

$$S = 100 \cdot (C_0 - C_1)/C_0 \quad (1)$$

Сорбційну здатність колагенвмісних матеріалів щодо сполук хрому спочатку вивчали на модельному розчині хромового дубителя концентрацією 2,0 г/л. Витрата сорбентів становила від 0,25 до 2,0 % від маси розчину.

Одержані дані (табл. 2) виявили, що сорбційна здатність притаманна всім застосованим колагенвмісним матеріалам, оскільки вже через добу з розчину вилучається від 23,4 до 78,2 % дубителя.

Таблиця 2

Оптична густина та ефективність очищення модельного дубильного розчину

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
0	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	–	–	–	–	–
Сорбент I										
1	0,95	0,73	0,57	0,40	0,27	23,4	41,1	54,0	67,7	78,2
4	0,76	0,60	0,43	0,29	0,19	38,7	51,6	65,3	76,6	84,7
5	0,75	0,57	0,39	0,25	0,17	39,5	54,0	68,6	79,8	86,3
6	0,70	0,57	0,39	0,25	0,12	43,6	54,0	68,6	79,8	90,3
7	0,70	0,57	0,39	0,25	0,12	43,6	54,0	68,6	79,8	90,3
Сорбент II										
1	0,80	0,73	0,68	0,61	0,58	35,5	41,1	45,2	50,8	53,2
4	0,73	0,69	0,68	0,61	0,43	41,9	44,4	45,2	50,8	65,3
5	0,73	0,69	0,68	0,61	0,42	41,9	44,4	45,2	50,8	66,1
6	0,72	0,69	0,58	0,53	0,36	41,1	44,4	53,2	57,3	71,0
7	0,72	0,69	0,58	0,51	0,36	41,1	44,4	53,2	58,9	71,0
Сорбент III										
1	0,76	0,63	0,63	0,53	0,47	38,7	49,2	49,2	57,3	62,1
4	0,71	0,63	0,55	0,41	0,41	42,7	49,2	55,7	66,9	66,9
5	0,71	0,59	0,53	0,41	0,33	42,7	52,4	57,3	66,9	73,4
6	0,71	0,63	0,50	0,39	0,30	42,7	49,2	59,7	68,6	75,8
7	0,71	0,63	0,47	0,37	0,29	42,7	49,2	62,1	70,2	76,6

Сорбція сполук хрому залежить від виду та витрати сорбенту, а також від часу контакту фаз. Наприклад, зі збільшенням витрати сорбенту оптична густина

зменшується, тобто ефективність сорбції зростає: для Сорбенту I – в 2,1-3,3 рази, для Сорбенту II – в 1,5-1,7 рази, для Сорбенту III – в 1,6-1,8 рази, досягаючи максимального значення через 6-7 діб. Найбільш ефективним виявилось застосування нового колагенвмісного матеріалу (Сорбенту I): після контакту фаз протягом 6-7 діб сорбція досягає 90,3 %, що на 13,6-19,3 % більше, ніж при використанні аналогів.

У наступній серії експериментів досліджували сорбцію сполук хрому з відпрацьованого дубильного розчину. Було встановлено, що ступінь його очищення зростає зі збільшенням витрати сорбенту з 1,0 до 5,0 % і часу контакту фаз. Межа сорбційної здатності застосовуваних матеріалів досягається через 6-7 діб, оскільки при подальшому продовженні процесу сорбції показник оптичної густини *D* не змінюється . Найкращий результат показав Сорбент I − 82,5 % при витраті 5,0 % (табл. 3; рис., *б*).

Результати хімічного аналізу вказують на кислотний (pH=4,35) характер відпрацьованого дубильного розчину та наявність у ньому вагомої мінеральної складової у вигляді сульфатів, хлоридів і хрому (концентрація 5,8 г/л; табл. 3).

Таблиця 3

Ефективність очищення колагенвмісними матеріалами відпрацьованого дубильного розчину

Час контакту фаз	Сорбція, %, при витраті сорбенту,%				
	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Сорбент I					
1 год	5,0	7,5	10,0	11,8	14,0
2 год	7,5	10,0	12,5	15,0	18,0
3 год	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0
4 год	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5
1 доба	15,0	17,5	20,0	22,5	25,0
2 доби	25,0	30,0	37,5	52,5	66,0
3 доби	28,3	35,0	50,0	67,5	77,8
4 доби	30,0	38,3	53,5	73,5	80,8
5 діб	30,0	40,8	55,0	76,3	81,8
6 діб	30,0	42,5	55,0	77,8	82,5
7 діб	30,0	42,5	55,0	77,8	82,5
Сорбент II					
1 год	0,0	–	–	–	5,0
2 год	2,5	–	–	–	7,5
3 год	5,0	–	–	–	10,0
4 год	7,5	–	–	–	12,5
1 доба	10,0	–	–	–	15,0
2 доби	20,0	–	–	–	27,5
3 доби	22,5	–	–	–	32,5
4 доби	22,5	–	–	–	32,5
5 діб	22,5	–	–	–	37,5
6 діб	22,5	–	–	–	37,5
7 діб	22,5	–	–	–	37,5

Продовж. табл. 3

Час контакту фаз	Сорбція, %, при витраті сорбенту,%				
	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Сорбент III					
1 год	0,0	–	–	–	10,0
2 год	5,0	–	–	–	12,5
3 год	7,5	–	–	–	15,0
4 год	10,0	–	–	–	17,5
1 доба	12,5	–	–	–	20,0
2 доби	22,5	–	–	–	32,5
3 доби	25,0	–	–	–	35,0
4 доби	25,0	–	–	–	35,0
5 діб	25,0	–	–	–	37,5
6 діб	25,0	–	–	–	37,5
7 діб	25,0	–	–	–	37,5

При використанні колагенвмісних матеріалів водневий показник розчину підвищується на 0,2-0,9 одиниць для Сорбенту I та на 0,1-0,7 одиниць для інших сорбентів. При цьому зі збільшенням витрати сорбенту кислотність розчину зменшується (pH зростає), що пояснюється більш лужним характером цих матеріалів (рис. 1).

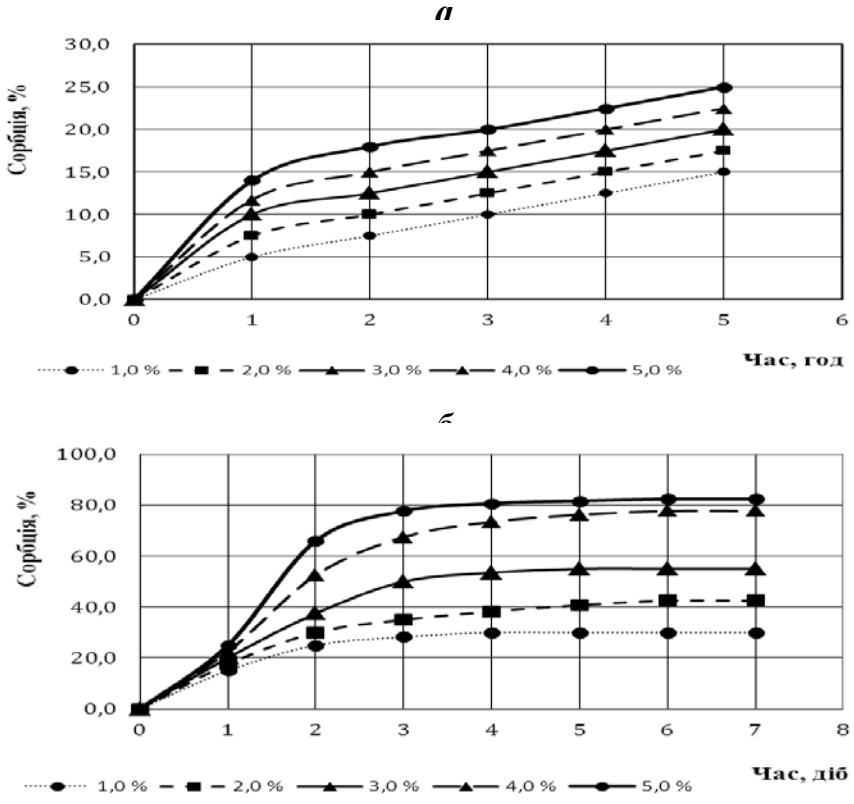

Рис. 1. Кінетична залежність сорбції сполук хрому Сорбентом I протягом 5 год *(а)* та 7 діб *(б)*

Експериментально встановлено, що при використанні сорбентів хімічний склад відпрацьованого дубильного розчину змінюється. Так, після семидобової дії Сорбенту І зменшується вміст прожареного сухого залишку − на 35,0-55,9 %, сульфатів – на 33,3-45,5 %, кислоти – на 23,1-44,8 %, хрому – на 13,8-82,5 %, хлоридів – на 6,3-23,8 %.

Зміна інших показників не така відчутна (табл. 4). Короткочасне (протягом 5 хвилин) перемішування на початку сорбції у порівняння зі статичними умовами на вміст складових відпрацьованого дубильного розчину впливає меншою мірою; так, вміст прожарених завислих речовин, сухого залишку (при високій витраті сорбенту) та завислих речовин (при низькій витраті сорбенту) у разі перемішування менше порівняно зі статичними умовами в 1,2-1,4, а сполук хрому − в 1,5-2,6 рази.

Таблиця 4

Хімічний склад відпрацьованого дубильного розчину до та після дії Сорбенту І протягом 7 діб

Показник	Витрата сорбенту	Значення показника		
		До сорбції	Після сорбції	
			без перемішування	короткочасне перемішування
Водневий показник	1,0 %	4,35	4,50	4,50
	5,0 %		4,35	5,20
Сухий залишок, г/л	1,0 %	85,7	82,2	79,2
	5,0 %		76,5	78,0
Прожарений сухий залишок, г/л	1,0 %	68,5	44,5	34,6
	5,0 %		40,2	30,2
Вміст завислих речовин, г/л	1,0 %	4,4	3,5	3,7
	5,0 %		3,8	3,8
Вміст прожарених завислих речовин, г/л	1,0 %	2,9	2,2	2,4
	5,0 %		2,2	2,3
Вміст хлоридів, г/л	1,0 %	80,0	75,0	75,0
	5,0 %		69,0	61,0
Вміст сульфатів, г/л	1,0 %	3,3	2,1	2,2
	5,0 %		1,8	1,9
Вміст кислоти, г/л	1,0 %	5,8	4,4	4,2
	5,0 %		3,3	3,2
Вміст хрому, г/л	1,0 %	5,8	3,7	5,0
	5,0 %		0,8	2,5
Вміст азоту, г/л	1,0 %	0,4	0,4	0,4
	5,0 %		0,3	0,3

Оскільки після очищення відпрацьованого дубильного розчину колагенвмісні матеріали містять від 1,1 до 3,0 % сполук хрому (у перерахунку на оксид), виникає питання утилізації отриманого шламу. Скоріш за все, його можна використати повторно для очищення відпрацьованих розчині, або у якості вторинного сировинного ресурсу для виготовлення пресованих шкір та будівельних матеріалів, які знайдуть застосування у багатьох галузях промисловості, при виробництві предметів широкого вжитку, дорожнього покриття, тротуарних плиток, малих архітектурних форм тощо.

Висновки. За завданням промисловості досліджено сорбційну здатність та можливість застосування для очищення стічних вод колагенвмісних матеріалів, одержаних з недублених відходів шкіряного виробництва. Методами одноступінчастої статичної сорбції та фотоколориметрії проаналізовано умови та кінетику поглинання цими матеріалами сполук хрому з модельного та відпрацьованого дубильного розчину.

Встановлено, що зі збільшенням часу контакту фаз оптична густина аналізованих розчинів зменшується, це вказує на сорбційну здатність колагенвмісних матеріалів щодо сполук хрому. Ступінь очищення хромвмісних розчинів залежить від характеристик застосованих сорбентів, їх витрати і тривалості процесу. 70-90 %-ова сорбція сполук хрому з модельного дубильного розчину концентрацією 2,0 г/л настає через 6-7 діб при витраті сорбенту 2,0 % від маси розчину.

Максимальну (на рівні 82,5 %) здатність сорбувати сполуки хрому з відпрацьованого розчину при витраті 5,0 % виявляє колагенвмісний матеріал, одержаний в умовах ТОВ «ТОМІГ» (Сорбент І). Інші сорбенти − відомі голинні порошки (Сорбент ІІ та Сорбент ІІІ) − менш ефективні. Виявлені закономірності можна пояснити різною спорідненістю сполук хрому до застосованих сорбентів.

У подальшому планується більш докладно вивчити сорбційні характеристики миколаївського колагенвмісного матеріалу, відпрацювати параметри сорбції ним сполук хрому, а також визначити доцільність використання у якості сорбенту інших шкідливих компонентів стічних вод шкіряних підприємств.

Список використаної літератури

1. Душин Б. М. Методы очистки сточных вод кожевенных заводов / Б. М. Душин, В. И. Григорьева, Л. А. Фридман. – М. : Легкая пром-сть, 1978. – 96 с.

2. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : [монографія] / А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреєва [та ін.]. – К.: КНУТД, 2007. – 190 с.

3. Саблій Л. А. Очищення стічних вод шкіряних заводів / Л. А. Саблій // Вісник КНУТД. − 2013. – № 4(9). – С. 117-120.

4. Собгайда Н. А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью сорбентов – отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности / Н. А. Собгайда, Ю. А. Макарова, Л. Н. Ольшанская // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2009. – № 9. – С. 36–39.

5. Сорбционная очистка сточных вод отходами производств : (Сб. статей 1-ой международ. научно-техн. интернет-конференция «Фундаментальные и прикладные аспекты создания биосферосовместимых систем», 2012) [Електронный ресурс] / В. С. Мальцева, Д. В. Чалый, Б. О. Роик, С. В. Сидоренко. – Режим доступу : /http://ecology.ostu.ru/index.php/konference2012/62-inzhenernaya-zashchita-okruzhayu-shchej-sredy/344-sorbtsionnaya-ochistka-stochnykh-vod-otkhodami-proizvodstv.

6. Шалбуев Д. В. Практикум по оценке качества сточных вод на кожевенно-меховых предприятиях : учеб. пособие / Д. В. Шалбуев. – К. : ВСГТУ, 2006. – 77 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОЛЛАГЕНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ОТНОСИТЕЛЬНО СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА

АНДРЕЕВА О.А., ТЕГЗА М.М., МАЙСТРЕНКО Л.А.
Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Очистка сточных вод кожевенных предприятий от токсичных соединений хрома путем использования коллагенсодержащих материалов, полученных из недубленых отходов.

Методика. Методом одноступенчатой статической сорбции исследованы условия и кинетика поглощения хрома из модельного и отработанного дубильного раствора.

Результаты. Установлено, что степень очистки дубильного раствора зависит от характеристики применяемых сорбентов, их расхода и времени контакта фаз.

Научная новизна. Поскольку коллагенсодержащие материалы получены по новой технологии, впервые исследована их сорбционная способность относительно соединений хрома.

Практическая значимость. Предлагаемый способ сорбционной очистки сточных вод расширяет ассортимент применяемых сорбентов; позволяет использовать в качестве сорбентов материалы, полученные из отходов кожевенного производства; достигает 80-90%-ой очистки от токсичных соединений хрома.

Ключевые слова: *кожевенная промышленность, отходы, очистка, сорбция, соединения хрома, коллагенсодержащие материалы*.

SORPTION CAPACITY OF COLLAGEN-CONTAINING MATERIALS REGARDING CHROMIUM COMPOUNDS RESEARCH

ANDREYEVA O.A., TEGZA M.M., MAISTRENKO L.A.
Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. The purification of tanneries wastewater from toxic chromium compounds through the use of collagen-containing materials, produced from untanned wastes.

Methodology. With the help of single-step method of static sorption we have studied the conditions and kinetics of chromium absorption from the model and waste tanning solutions.

Findings. The degree of purification of the tanning solution used depends on the characteristics of the sorbents, their consumption and contact time of the phases.

Originality. Since collagen-containing materials are obtained by the new technology, their sorption capacity relatively to chromium compounds has been studied for the first time.

Practical value. The proposed method of wastewater sorption expands the range of used sorbents, allows you to use tannery wastes as a sorbent; 80-90% purifying from toxic chromium compounds.

Key words: *leather industry, waste, purification, sorption, chromium compounds, collagen-containing materials.*