

Коваль М.Г.

Черкаський державний технологічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ФАРБУВАЛЬНО-ОПОРЯДЖУВАЛЬНОГО ВИРОБНИЦТВА АДСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛІТУ

Продукція текстильної промисловості характеризується високою собівартістю, значними витратами води, барвників, допоміжних речовин, теплової та електричної енергії. Важливим економічним та екологічним чинником, який суттєво зменшить собівартість продукції, витрати технологічної води та забезпечить стабільність роботи фарбувально-опоряджувального виробництва при збереженні відповідних показників якості текстильної продукції, є оборотне водопостачання. Це досягається можливістю повторного застосування очищеної стічної води, як технологічної, в процесах фарбування текстильних матеріалів.

У статті представлені результати експериментальних досліджень практичного використання природного сорбенту цеоліту (сокирніту) (Закарпатська обл., Україна) в процесі адсорбційного очищення стічної води діючого фарбувально-опоряджувального виробництва в м. Черкаси (Україна). Для збільшення адсорбційної здатності, природний цеоліт попередньо промивали, термічно активували (при температурі 450°C протягом 4,5 год.) та кислотно модифікували (дія 10% розчином сульфатної кислоти). Очищення здійснювали сорбентом різних фракцій шляхом тривалого контакту рідкої та твердої фаз у стані спокою – завантаження нерухомого шару цеоліту в об'єм стічної води, що очищується. Досліджено, що використання термічно активованого та кислотно модифікованого адсорбенту фракцією 2,5–5,0 мм з подальшою коагуляцією та флокуляцією в процесі очищення стічної води фарбувально-опоряджувального виробництва, призведе до ступеня очищення стічної води в 91%. Методом лабораторного дослідження здійснено фізико-хімічний аналіз очищеної стічної води та пом'якшеної технологічної води фарбувально-опоряджувального виробництва. Одержані результати свідчать про можливість використання адсорбційно очищеної води, як технологічної, в процесі фарбування текстильних матеріалів, що потребує подальших досліджень для розвитку цього напрямку.

Ключові слова: фарбувально-опоряджувальне виробництво, стічна вода, очищення стічних вод, адсорбція, цеоліт, коагуляція, флокуляція.

Постановка проблеми. Текстильна промисловість відіграє важливу роль у глобальному економічному розвитку та індустріалізації розвинених країн. Ця промисловість генерує велику кількість стічних вод (СВ) з широким діапазоном концентрацій забруднюючих речовин, високою хімічною потребою в кисні (ХСК), солоністю, кольором, рН [1, 2]. Відповідно до Стратегії розвитку водної політики України на 2020–2050 рр [3], частка забруднених та недостатньо очищених СВ відносно загального обсягу водовідведення зворотних вод у 2020 році склала 10%. Щороку зі СВ до водних об'єктів скидається біля 2 млн. тонн забруднюючих речовин, що призводить до інтенсивної евтрофікації водойм.

Текстильна продукція, яка випускається, характеризується високою собівартістю, значними витратами води, барвників, допоміжних речовин, теплової та електричної енергії. Велика кількість води використовується на етапах попе-

редньої обробки тканини, відбілювання, фарбування та друку. Ці процеси вимагають близько 100–200 л якісної води на 1кг текстильного продукту [4, 5], для обробки тканин вагою 8000 кг потрібно $1,6 \cdot 10^6$ л води загалом, що становить другий за величиною обсяг води, який споживається всіма галузями промисловості [6]. Вода, що використовується у фарбувальних і ополіскувальних ваннах, містить значну кількість залишкових барвників, і тому текстильні стоки представляють екологічну проблему. Тому, видалення барвників зі СВ та повторне використання води необхідні для уникнення забруднення та захисту природних ресурсів [7].

Вода є високоцінним природним ресурсом та активом і не може розглядатися лише як витратний матеріал. Світовий дефіцит води викликає необхідність в очищенні, переробці та використанні стічних вод. Оборотно водопостачання є важливим економічним та екологічним чинни-

ком, що має бути реалізовано, покращуючи якість продукції та стабільність фарбувально-опоряджувального виробництва [8–10]. Тож, одним із ключових аспектів повторного використання СВ, є здійснення процесів їх очищення з метою повторного використання очищеної води в технології фарбування тканини [11].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Збільшення масштабів виробництва і підвищення вимог до якості води зумовлюють пошук все більш ефективних способів видалення забруднень зі СВ, повернення очищених стоків для повторного використання. Для обробки СВ текстильної промисловості використовуються традиційні методи очищення: фізичні [12], хімічні [13] та біологічні [14]. Але вони недостатньо якісні за фізико-хімічними властивостями для повторного використання води в текстильних процесах [15]. Мембранні процеси: ультрафільтрація, нанофільтрація та зворотний осмос були використані для очищення стічних вод текстильних підприємств і представлені в роботах [16, 17], однак ці процеси дорогі і не ефективні. Серед методів, які успішно застосовуються для вирішення складного завдання очищення СВ фарбувально-опоряджувальних виробництв є метод сорбційного очищення. До переваг сорбційного методу відносять: можливість видалення забруднень надзвичайно широкої природи, відсутність вторинних забруднень, використання не дорогих за вартістю адсорбентів, можливість очищення СВ від таких органічних речовин, що не видалялися іншими методами [18].

Використанню природних, натуральних сорбентів в процесах очищення водних розчинів від барвників приділяється багато уваги. В якості адсорбентів застосовують як синтетичні сорбенти (вуглецеві волокнисті матеріали, синтетичні відходи виробництв тощо) [19, 20], так і природні сорбенти (торф, тирса, зола, глинисті породи, лушпиння соняшника тощо). Маючи високу адсорбційну здатність, активоване вугілля є одним з найпопулярніших адсорбентів [21], але має високу вартість, швидке забивання пор, існує проблема десорбції забруднень [22].

У роботі [23] описано використання очищення води від барвників Crystal Violet та Nile Blue за допомогою екологічно чистого активованого вугілля, одержаного із листя фінікової пальми. «Для цього активоване вугілля отримували шляхом хімічної обробки відходів пальмового листя розчинами сульфатної, ортофосфатної та нітратної кислот відповідно, з подальшою карбоніза-

цією шляхом термічної обробки». Дослідження адсорбції барвників цим вугіллям проводили за різних умов, досліджуючи вплив температури, часу, рН, концентрації барвників на процес очищення, що довело ефективність використання такого сорбенту для видалення барвників з водних розчинів.

Жом цукрової тростини ефективно видаляє кислотні барвники [24], виноградні жмаки видаляють хімічно активні барвники [25], а шкаралупа кокосового горіха ефективно видаляє основні барвники, дещо повільніше – прямі барвники [7]. Проте, на ефективність обробки впливають умови процесу адсорбції, включаючи дозу адсорбенту, час контакту, концентрацію адсорбенту, значення рН та температуру.

Дослідники із Туреччини [26] очищували СВ місцевої текстильної фабрики (Sun Tekstil Inc., Ізмір, Туреччина) поєднанням двох різних методів – фото-фентоноподібного окислення та адсорбції, як гібридному процесу, а очищена СВ повторно використовувалася для зрошення сільськогосподарських культур. Очищена вода мала певну солоність, тому може бути використана для стійких до солоності рослин: цукрового буряка, ячменю і бавовни.

Екологічно чиста та мезопориста іракська червона каолінова глина [27] була використана як ефективний та недорогий адсорбент для видалення барвника метиленового синього з водного середовища. Під час дослідження вивчено вплив дозування адсорбенту (0,02–0,20 г) та рН розчину (2–10) і визначено, що ця глина може бути перспективним адсорбентом для видалення досліджуваного барвника з водного середовища. У цьому контексті використання недорогих і природних адсорбентів (глин) є економічним і ефективним методом очищення СВ від барвників [28].

З метою енерго- та ресурсозаощадження основних компонентів фарбувально-опоряджувального виробництва, висувається гіпотеза щодо створення оборотного (циклічного) використання СВ в технології фарбування текстильних матеріалів [29, 30].

Метою роботи є дослідження адсорбційного очищення природним цеолітом (сокирнітом) стічних вод фарбувально-опоряджувального виробництва для їх повторного використання в технології фарбування тканини; моделювання та обґрунтування фізико-хімічних процесів адсорбції барвників та допоміжних речовин в цеоліті для доведення достовірності отриманих експериментальних результатів. Мета роботи, обмежена цією публіка-

цією – представити практичні результати експериментальних досліджень адсорбційного очищення мультикомпонентної стічної води фарбувально-опоряджувального виробництва природним цеолітом до ступеня очищення її використання, як оборотної, в технології фарбування тканини.

Для вирішення визначених завдань застосовувалися сучасні фізико-хімічні методи досліджень: спектрофотометричний, турбідиметричний, відстоювання, фільтрування, висушування, нагрівання. Для візуалізації експериментальних даних використовувалися мова програмування Python, бібліотеки візуалізації інженерних і наукових даних Matplotlib і Seaborn. Python-скрипти для генерації графічних зображень створені в інтегрованій системі розробки Microsoft Visual Studio Code в форматі програмних файлів Jupyter Notebook, JSON.

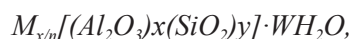
Виклад основного матеріалу. Витрати, температура та концентрація забруднених стічних вод можуть коливатися протягом доби в широких межах, що потребує їх усереднення. При усередненні відбувається інтенсивне змішування СВ різної концентрації та кислотності, при цьому концентрації забруднювачів будуть вирівнюватися повніше, якщо СВ, яка надходить в усереднювач, буде інтенсивніше перемішуватися [31, 32].

Адсорбційному очищенню підлягала усереднена розбавлена (1:100) СВ фарбувально-опоряджувального виробництва ПрАТ «ЧШК» (м. Черкаси, Україна). Адсорбційне очищення води здійснювалося природним цеолітом (сокирнітом) Сокирницького родовища Закарпатської області (Україна) з розміром фракції 1–5 мм (рис. 1).



Рис. 1. Природний цеоліт фракцією 1–5 мм Сокирницького родовища

Іонообмінні властивості цеолітів визначаються особливостями хімічної спорідненості йонів та кристалічної структури сорбенту. До складу цеоліту входять кліноптилоліт (65–80%), монтморилоніт (2–4%), кварц (до 10%), плагіоклаз (5–10%), карбонат (3%), гідрослюда (1–3%). Загальна молекулярна формула має вигляд:



де M – n-валентний катіон металу, здатний до йонного обміну; у/х - атомне співвідношення Si/Al (це

співвідношення змінюється залежно від типу цеоліту); співвідношення х/n – від 1 до 5; W – кількість кристалізованих молекул H₂O в цеоліті [33].

Сорбент володіє підвищеною пористістю, що додає матеріалу високих гідродинамічних характеристик. Пориста структура цеоліту (рис. 2) містить активні обмінні центри і зумовлює унікальні адсорбційні, катіонообмінні та каталітичні властивості.

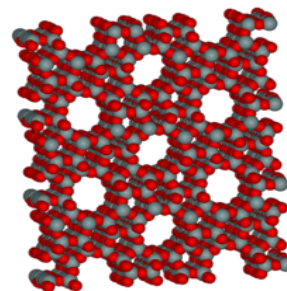


Рис. 2. Мікропориста структура цеоліту [34]

Цеоліти є молекулярними ситами. Вони використовуються для розділення речовин не тільки за принципом вибіркової адсорбції, а сорбують лише молекули речовин, критичний розмір яких менше ефективного розміру вхідного вікна. Адсорбційні властивості цеолітів проявляються після їх зневоднення, так як в процесі синтезу порожнини кристалів заповнюються молекулами води. Вона може бути видалена із кристалів нагріванням до 300–350°C. При цьому решітка більшості цеолітів зберігає свою структуру. Після дегідратації цеоліти володіють високою адсорбційною ємністю. Обсяг пустот в них може скласти до 50% загального обсягу кристалів [35].

Очищення стічних вод природним цеолітом здійснено в такій послідовності: підготовка цеолітових глин; очищення СВ природним цеолітом; термічна активація цеоліту; очищення СВ термічно активованим цеолітом; хімічна модифікація цеоліту; очищення СВ хімічно модифікованим цеолітом; дослідження процесу адсорбції компонентів СВ з подальшою коагуляцією та флокуляцією; фізико-хімічний аналіз СВ; порівняльний аналіз показників очищених СВ та технологічної води для фарбувально-опоряджувального виробництва з можливістю повторного її використання.

Підготовка цеолітових глин полягала в їх просіюванні, промиванні, сушці та термічній активації. Просіювання проводили з метою відділення дрібних часток матеріалів (до 1 мм) задля зниження каламутності в очищеній воді та з метою дослідження впливу різного розміру фракцій на процеси водоочищення. Сорбент був розділений

на дві групи 1–2,5 мм і 2,5–5 мм, які піддавалися дослідженню. Для просіювання використовували механічні сита з різним діаметром просіюючих вічок. Промивання проводили з метою видалення пилу з поверхні сорбенту шляхом обробки його під струменем води. Сушку здійснювали в лабораторній сушильній шафі СНОЛ 100/300 (Україна) при температурі 105°C протягом 1 години, що забезпечує виділення вологи під час нагрівання, не змінюючи структуру самого цеоліту. З метою підвищення адсорбційної здатності цеоліту і збільшення ступеня очищення СВ, глину термічно активували в муфельній печі типу СНОЛ – 1,6.2,5.1/9 – И4 шляхом прожарювання при температурі 450°C протягом 4,5 год, охолоджували без доступу повітря в ексікаторі. «Більш високі температури призводять до зниження сорбційних властивостей глин, що спричинене спіканням глинистих часточок. При цьому кількість активних центрів, з якими взаємодіють молекули адсорбтивів, зменшується внаслідок видалення гідроксильних груп глин» [35].

Стічну воду очищували нативним та термічно активованим сорбентом різних фракцій одним з найбільш розповсюджених та ефективних способів адсорбції – тривалий контакт рідкої та твердої фаз у стані спокою: завантаження нерухомого

шару цеоліту в об'єм СВ, що очищується. Для впровадження цього способу, попередньо підготовлений цеоліт засипали в об'єм СВ (співвідношення «цеоліт:СВ» складає 1:5), перемішували та залишали відстоюватись протягом 24 годин. Після відстоювання рідку та тверду фазу відділяли. Цеоліт направляли на утилізацію, а СВ на доочищення коагуляцією та флокуляцією.

Так як колір барвників є наслідком їх взаємодії зі світлом, то кількісну оцінку кольоровості стічної та очищеної води здійснювали спектрофотометричним методом, використовуючи спектрофотометр UV-5800 PC (КНР). Результати досліджень наведені на рисунку 3.

За результатами значень оптичних спектрів математично обраховано ступінь очищення досліджених водних систем за формулою:

$$\omega = \left(1 - \frac{D_{оч}}{D_{св}}\right) \cdot 100\% \quad (1)$$

де ω – ступінь очищення, %;

$D_{оч}$ – оптична густина очищеної води;

$D_{св}$ – оптична густина розбавленої усередненої стічної води.

Результати обрахунків представлені в таблиці 1.

Отже, кращу адсорбційну здатність має термічно активований цеоліт фракцією 2,5–5,0 мм, що є підставою для подальших досліджень цеоліту

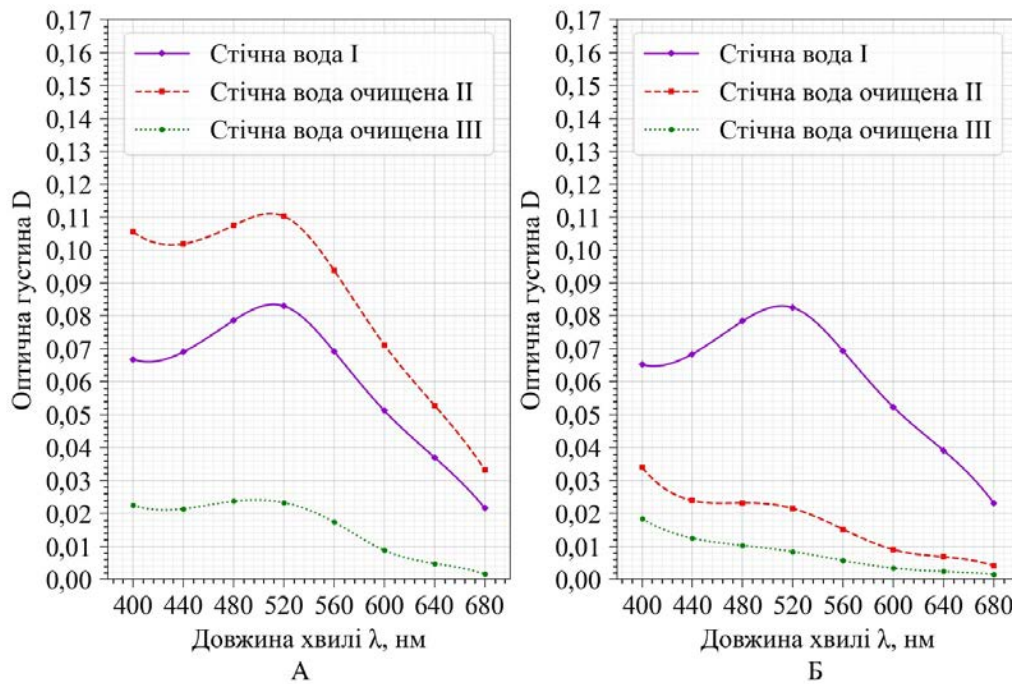


Рис. 3. Оптичні спектри поглинання досліджуваних водних систем при адсорбції природним цеолітом: А – фракції цеоліту 1,0–2,5 мм; Б – фракції цеоліту 2,5–5,0 мм. I – усереднена розбавлена стічна вода; II – стічна вода, очищена нативним цеолітом; III – стічна вода, очищена термічно активованим цеолітом

Таблиця 1

Результати очищення розбавленої усередненої стічної води природним цеолітом

Розмір фракцій цеоліту, мм	Стан цеоліту	Ступінь очищення стічної води, %
1,0–2,5	нативний	6,2
	термічно активований	33,2
2,5–5,0	нативний	23,1
	термічно активований	43

Таблиця 2

Аналіз адсорбційно очищеної стічної води термічно активованим природним цеолітом фракцією 2,5–5,0 мм

Показник	Усереднена стічна вода (середній показник за квартал)	Стічна вода після адсорбційного очищення	Стічна вода, доочищена в результаті коагуляції та флокуляції
Забарвлення (колір)	червоно-коричневий	безбарвний	безбарвний
Каламутність, мг/дм ³	0,81	6,21	0,39
Запах, бали при 20°C	3	1	0
Осад і плаваючі домішки	пластівці	відсутні	відсутні
Загальна лужність, ммоль/дм ³	8,3	7,9	7,7
pH	8,1	7,2	5,2
Хімічне споживання кисню дихроматне (ХСК), мгО ₂ /дм ³	223,83	82,7	16,75
Сольфати (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³	виявлено	виявлено	наявний
Хлориди (Cl ⁻), мг/дм ³	наявний	наявний	наявний
Ортофосфати (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³	наявний	відсутній	відсутній
Азот амонійний, мг/дм ^{3r}	наявний	наявний	наявний
В'язкість, μ	0,995	0,997	0,995
Ступінь очищення, %	-	43	76

цієї фракції. Через підвищену каламутність очищеної води та недостатньо високі результати очищення, воду доочищували шляхом коагуляції та флокуляції. В якості коагулянту використовували алюміній сульфат Al₂(SO₄)₃ концентрацією 20 г/дм³, коагулюючі властивості якого зумовлені утворенням колоїдного алюміній гідроксиду і основних сульфатів в результаті гідролізу. В процесі коагуляції Al(OH)₃ колоїдні частинки домішок, що знаходяться у воді, захоплюються і виділяються разом з алюміній гідроксидом у вигляді драглистих пластівців Al(OH)₃. Флокулянтом є натрій альгінат (C₆H₇O₆Na)_n, концентрацією 1%, який використовується для підвищення ефективності дії коагулянту та більш повного доочищення води. Методом лабораторних досліджень визначено, що оптимальна доза коагулянту для досягнення максимального ступеня очищення води становить 2 мг/дм³. Каламутність досліджуваних розчинів визначали мутноміром (турбідиметром) CyberScan TB1000 (Нідерланди). Спектрофотометричні показники досліджень представлені на рис. 4.

Результати турбідиметричного аналізу та аналізу деяких фізико-хімічних величин і якісного визначення основних йонів стічної та очищеної води представлено в таблиці 2.

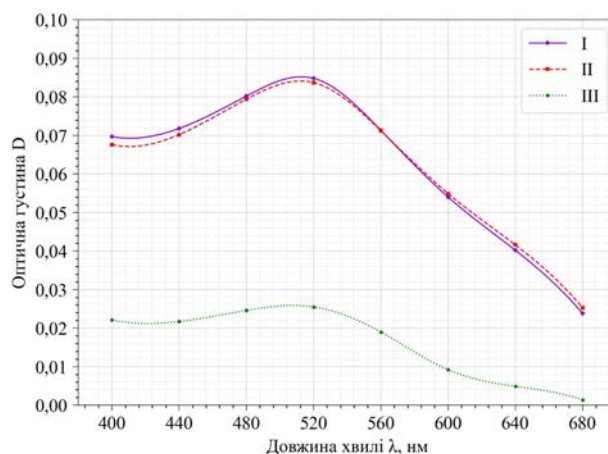


Рис. 4. Оптичні спектри поглинання досліджуваних водних систем при адсорбції цеолітом фракції 2,5–5,0 мм: I – усереднена розбавлена стічна вода; II – стічна вода, очищена термічно активованим цеолітом; III – стічна вода, очищена термічно активованим цеолітом з подальшою коагуляцією та флокуляцією

Аналізуючи результати таблиці 2 та рисунка 4, визначено, що в процесі адсорбції суттєво підвищується каламутність води, яка спричиняє значний скачок показників оптичної густини, які

перевищують показники вихідної стічної води. Проте після коагуляції та флокуляції каламутність води значно знижується, що суттєво визначається показниками оптичної густини. Але в процесі гідролізу коагулянту виділяються іони SO_4^{2-} , внаслідок чого знижується рН. Йонний склад усередненої та очищеної стічної води залишається незмінним. Ступінь очищення 76% є досить низьким та недостатнім для можливого повторного використання очищеної стічної води в технології фарбування тканини з одержанням якісних показників утворених забарвлень. Інтенсифікуючи процес очищення стічної води та посилюючи адсорбційну здатність цеоліту, термічно активованій адсорбент кислотно модифікували. Кислотна обробка є одним з найбільш поширених і простих методів модифікації цеоліту. Аналізуючи результати сучасних досліджень, модифікація цеоліту розчинами хлоридної та нітратної кислот дозволила «видалити Al зі структури, зменшити відносну кристалічність і значно збільшити питому поверхню цеолітних зразків» [36, 37], призвела до розчинення деяких аморфних матеріалів, що закупорюють пори природних цеолітів [38]. Процес фосфатування цеоліту ортофосфатною кислотою [39, 40] може ефективно налаштувати його кислотні властивості та покращити селективність. «Завдяки модифікації цеоліту бурштиновою кислотою, адсорбент демонструє значну NH_4^+ -N адсорбційну здатність, яка значно вища (в 10 разів), ніж у природних цеолітів» [41]. При модифікації адсорбенту розбавленим розчином щавлевої кислоти, каталітична селективність цеоліту була збільшена втричі, адсорбційна активність значно зросла [42]. В процесі кислотної модифікації змінюється структура глинистих матеріалів: руйнуються кристалічні ґратки, збільшується питома поверхня, вимиваються окисли, в результаті чого утворюються порожнини, змінюється пориста структура (збільшується діаметр та об'єм пор), що може сприяти більш ефективному очищенню стічних вод [43].

Дослідний зразок термічно активованого цеоліту поміщали в 10% розчин сульфатної кислоти в об'ємному співвідношенні 1:2 (тверда фаза : розчин), ретельно перемішували і залишали утворену суспензію за нормальних умов на 1 год. По завершенню цього часу, відділяли рідку фазу від твердої та проводили десятикратне промивання цеоліту для відмивання залишків кислоти з поверхні. Промитий цеоліт піддавали осушенню в сушильній шафі при температурі 105°C протягом 30–60 хв до досягнення постійної маси.

В лабораторних умовах кислотно модифікований цеоліт засипали в розбавлену усереднену стічну воду, додавали цеоліт в кількості 1 г цеоліту на 50 мл розбавленої стічної води, залишали для адсорбційного очищення на 24 години нерухомим шаром. Зливали стічну воду, додаючи до неї коагулянт $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (на 20 cm^3 стічної води додавали 2 cm^3 коагулянту (20 г/л), додавали 6 cm^3 флокулянту $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n$ (1%). Дослідження проводили з використанням постійно працюючої електричної мішалки з кількістю обертів 300 об/хв. протягом 5 хв. Утворену суспензію відстоювали протягом 24 годин, фільтрували [44]. Визначали спектрофотометричні показники (рис. 5) та фізико-хімічні властивості очищеної стічної води.

Аналізуючи рисунок 5, в процесі адсорбції суттєво підвищується каламутність води, що спричиняє значний скачок показників оптичної густини. Проте після коагуляції та флокуляції каламутність води видалається, що доведено визначенням каламутності та показниками оптичної густини. В процесі гідролізу коагулянту виділяються іони SO_4^{2-} , внаслідок чого знижується рН (5,2), що свідчить про необхідність додаткової обробки води для вирівнювання цього показнику. З метою вирівнювання рН до нейтрального середовища (рН = 7) проведено процес підлогування з використанням реагенту NaOH. При додаванні луґу, в очищеній воді утворюється білий осад $\text{Al}(\text{OH})_3$, тому одержану суміш піддавали фільтрації, забезпечуючи також видалення залишкового алюмінію. Загальний ступінь очищення становить 91%.

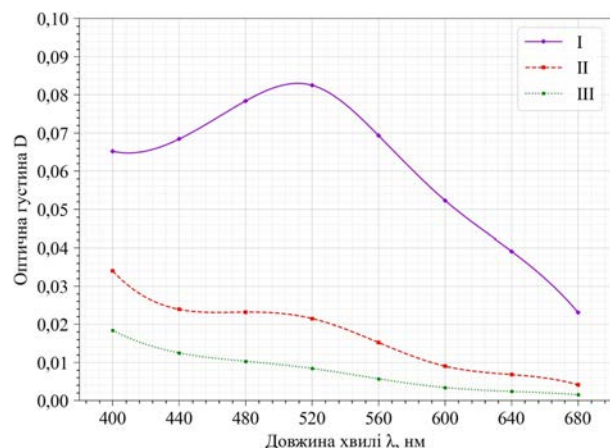


Рис. 5. Оптичні спектри поглинання досліджуваних водних систем при адсорбції цеолітом фракції 2,5-5,0 мм: I – усереднена розбавлена стічна вода; II – стічна вода, очищена термічно активованим цеолітом з подальшою коагуляцією та флокуляцією; III – стічна вода, очищена термічно активованим та кислотно модифікованим цеолітом з подальшою коагуляцією та флокуляцією

Порівняльний аналіз досліджених водних систем

Показник	Усереднена розбавлена стічна вода (середній показник за квартал)	Стічна вода, доочищена в результаті коагуляції та флокуляції	Пом'якшена технологічна вода ПрАТ «ЧШК»
Забарвлення (колір)	червоно-коричневий	безбарвний	безбарвний
Каламутність, мг/дм ³	0,81	0,16	0,1
Запах, бали при 20°C	3	0	0
Осад і плаваючі домішки	пластівці	відсутні	відсутні
Загальна лужність, ммоль/дм ³	8,3	7,7	7,5
pH	8,1	7,27	7,36
Хімічне споживання кисню дихроматне (ХСК), мгО ₂ /дм ³	223,83	2,84	2,79
Сульфати (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³	152,8	3,7	3,57
Хлориди (Cl ⁻), мг/дм ³	137	0,17	0,12
Ортофосфати (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³	0,84	не виявлено	не виявлено
Азот амонійний, мг/дм ³	6,95	0,1	0,09
В'язкість, μ	0,998	0,995	0,993
Загальна твердість*, ммоль/дм ³	-	0,15	0,1

*Допустимий загальний вміст твердості для технологічної води під час фарбування тканини знаходиться в межах 0–25 ррп (0–0,25 ммоль/дм³) [45]. При твердості більшій ніж 0,25 ммоль/дм³, барвник не закріплюється на тканині, що призводить до необхідності повторної обробки та фарбування, а в подальшому до утилізації сувою бракованої тканини.

З метою можливого повторного використання очищеної стічної води в технології фарбування тканини, досліджено фізико-хімічні властивості пом'якшеної технологічної води ПрАТ «ЧШК» (пом'якшення здійснюється за допомогою Катіоніту КУ-2-8 ГОСТ 20298-74 П.12 т.2) та порівняно її з властивостями очищеної води. Результати дослідження наведені в таблиці 3.

Результат фізико-хімічного аналізу підтверджує відповідність очищеної стічної води до технологічної пом'якшеної води. Отже, очищена стічна вода може бути використана повторно в технологічному процесі фарбування тканини, що і буде об'єктом подальших досліджень.

Відпрацьований сорбент цеоліт належить до побічних твердих відходів процесу очищення СВ фарбувально-опоряджувального виробництва, містить в порах молекулярної сітчастої структури молекули текстильних барвників та допоміжних речовин. З метою утилізації чи можливого його повторного використання, проводилися дослідження щодо визначення токсичності відпрацьованого цеоліту, зокрема фітотоксичності [46]. Методом лабораторного фітототестування визначена фітотоксичність відпрацьованого цеоліту, яка не перевищує 20%, що вказує на відсутність чи слабкий рівень його токсичності та можливість повтор-

ного використання в галузі дорожнього будівництва та у виробництві будівельних матеріалів.

Висновки. Здійснення процесів очищення стічних вод адсорбційним методом є одним із ключових аспектів повторного їх використання, як вторинного ресурсу, в технології фарбування тканини. Експериментально встановлено, що ступінь очищення стічних вод фарбувально-опоряджувального виробництва в 91% досягається шляхом використання адсорбенту природного цеоліту (сокирніту) фракцією 2,5–5,0 мм з подальшою коагуляцією та флокуляцією. Перед застосуванням цеоліт потребує попередньої підготовки: промивання, термічної активації (при температурі 450°C протягом 4,5 год.) та кислотної модифікації (дія 10% розчином сульфатної кислоти). Результат фізико-хімічного аналізу підтверджує відповідність очищеної стічної води до технологічної пом'якшеної води, що свідчить про можливість її використання в технології фарбування текстильних матеріалів та потребує подальших досліджень для розвитку цього напрямку. Відпрацьований сорбент цеоліт має низький рівень токсичності (до 20%), що свідчить про можливість його повторного використання в галузі дорожнього будівництва та у виробництві будівельних матеріалів.

Список літератури:

1. Mokhtar N.M., Lau W.J., Ismail A.F., Kartohardjono S., Lai S.O., Teoh H.C. The potential of direct contact membrane distillation for industrial textile wastewater treatment using PVDF-Cloisite 15A nanocomposite

membrane. *Chemical Engineering Research and Design*. 2016, Volume 111, P. 284–293 <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.018>

2. Ćurić I., Dolar D., Bošnjak J. Reuse of textile wastewater for dyeing cotton knitted fabric with hybrid treatment: Coagulation/sand filtration/UF/NF-RO. *Journal of Environmental Management*. 2021, Volume 295, P. 113-133. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113133>

3. Стратегія розвитку водної політики України на 2020 – 2050 pp. URL: https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/04/KMU_Water-Strategy_new.pdf (дата звернення 16.01.2024).

4. Yin, H., Guo, H., Qiu, P., Yi, L., Li, J. Case analysis on textile wastewater subjected to combined physicochemical–biological treatment and ozonation. *Desalin. Water Treat.* 2017, № 66, P. 140–148. [Google Scholar] <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.1619>

5. Nazlı Caglar Cinperi, Emrah Ozturk, Nevzat Ozgu Yigit, Mehmet Kitis. Treatment of woollen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes. *Journal of Cleaner Production*. 2019, Volume 223, P. 123-135. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.166>

6. Meerambika Behera, Jayato Nayak, Shirsendu Banerjee, Sankha Chakraborty, Suraj K. Tripathy. A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021, Volume 9, Issue 4. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105277>

7. Aljeboree A.M., Alshirifi A.N., Alkaim A.F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017, Volume 10, Supplement 2, P. S3381-S3393. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>

8. Sonaje, N. P., Chougule, M. B. Municipal Wastewater Recycling In Cotton Textile Wet Processing. *International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication (IJRITCC)*. 2015, Volume 3, Issue 3 ISSN: 2321-8169, P. 992–1000, DOI: 10.17762/ijritcc2321-8169.150321. (1) Municipal Wastewater Recycling In Cotton Textile Wet Processing – A Review | *International Journal IJRITCC and Nitin Sonaje – Academia.edu*

9. Lellis B, Fávoro-Polonio CZ, Pamphile JA, et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 2019, Volume 3, Issue 2, P. 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>

10. Roop Kishor, Diane Purchase, Ganesh Dattatraya Saratale, Rijuta Ganesh Saratale, Luiz Fernando Romanholo Ferreira, Muhammad Bilal, Ram Chandra, Ram Naresh Bharagava. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021, Volume 9, Issue 2. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105012>

11. Мазур І.В., Саблій Л.А. Сучасні методи очистки стічних вод у природних умовах. Матеріали XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», м. Київ, Україна, 2020, С. 69–72.

12. Tarcísio W. Leal, Luís A. Lourenço, Ana S. Scheibe, Selene M.A. Guelli U. de Souza, Antônio A. Ulson de Souza. Textile wastewater treatment using low-cost adsorbent aiming the water reuse in dyeing process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018, Volume 6, Issue 2, P. 2705-2712. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.008>

13. I Wayan Koko Suryawan, Mia Siregar, Gita Prajati, Anshah Afifah. Integrated Ozone and Anoxic-Aerobic Activated Sludge Reactor for Endek (Balinese Textile) Wastewater Treatment. *Journal of Ecological Engineering*, 2019, Volume 20, Issue 7, P. 169-175 DOI: 10.12911/22998993/109858

14. Rabia Shoukat, Sher Jamal Khan, Yousuf Jamal. Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater. *Journal of Water Process Engineering*. 2019, Volume 29, P. 123-138. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100804>

15. Buscio V., Marín M.J., Crespi M., Gutiérrez-Bouzán C. Reuse of textile wastewater after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. *Chemical Engineering Journal*. 2015, Volume 265, P. 122-128. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.057>

16. Mehmet Dilaver, Selda Murat Hocaoglu, Gülfem Soydemir, Mehtap Dursun, Bülent Keskinler, İsmail Koyuncu, Meltem Ağtaş. Hot wastewater recovery by using ceramic membrane ultrafiltration and its reusability in textile industry. *Journal of Cleaner Production*. 2018, Volume 171, P. 220-233. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.015>

17. Zahraa S. H., Gzar H. A. Evaluation of the Performance of MBR-RO Technology for Treatment of Textile Wastewater and Reuse. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019, P. 584. DOI: 10.1088/1757-899X/584/1/012049

18. Запольський А. К. Фізико–хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова–Клименко, І.М. Астрелін, М.Т. Брик, П.І. Гвоздик, Т.В. Князькова – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

19. Яровий С.М., Бовсуновський Є.О. Використання природних матеріалів у процесах доочищення стічних вод. Наука і молодь. Прикладна серія: збірник наукових праць. 2009, № 2, С. 53–56.
20. Ghorbel-Abid I., Trabelsi-Ayadi M. Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal of Chemistry*. 2015, Volume 8, № 1, P. 25–31.
21. Rozada F., Otero M., Parra J.B., Garcia A.I. Producing Adsorbents from Sewage Sludge and Discarded Tyres Characterization and Utilization for the Removal of Pollutants from Water. *Chemical Engineering Journal*. 2005, Volume 114 (1-3), P. 161-169. DOI: 10.1016/j.cej.2005.08.019
22. Xiao-Yan Yang, Bushra Duri. Application of Branched Pore Diffusion Model in the Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2001, Volume 83 (1), P. 15-23. DOI: 10.1016/S1385-8947(00)00233-3
23. Maliha Parvin. Adsorption of dyes on activated carbon from agricultural wastes. United Arab Emirates University. 2015. DOI: 10.13140/RG.2.2.13722.44481 https://www.researchgate.net/publication/306251020_ADSORPTION_OF_DYES_ON_ACTIVATED_CARBON_FROM_AGRICULTURAL_WASTES#fullTextFileContent
24. Tsai W.T., Chang C.Y., Lin M.C., Chien S.F., Sun H.F., Hsieh M.F. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. *Chemosphere*. 2001, Volume 45, Issue 1, P. 51-58. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00016-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00016-9)
25. Hanane Belayachi, Benaouda Bestani, Nouredine Benderdouche, Mostefa Belhakem. The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019, Volume 12, Issue 8, P. 3018-3027. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.040>
26. Fehmiye Gül, Tokay Yılmaz, Gulen Tekin, Gülin Ersöz, Süheyda Atalay. Reclamation of real textile wastewater by sequential advanced oxidation and adsorption processes using corn-cob based materials. *Environmental Pollution*. 2023, Volume 335, 15. P. 122-196. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122196>
27. Jawad Ali H., Abdulhameed Ahmed S. Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study. *Surfaces and Interfaces*. 2020, Volume 18, P. 100-422. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100422>
28. Jianzhong Guo, Shunwei Chen, Li Liu, Bing Li, Ping Yang, Lijun Zhang, Yanlong Feng. Adsorption of dye from wastewater using chitosan–CTAB modified bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012, Volume 382, Issue 1, P. 61-66. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.05.044>
29. Коваль М.Г. Планування та організація експериментальних досліджень циклічного використання ресурсів у технології фарбування текстильних матеріалів (на прикладі барвника Дисперсного темно-синього 3). Вчені записки Таврійського національного університету імкні. В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки, Том 33 (72) № 5, 2022. С. 203-209. DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2022.6/32>
30. Коваль М.Г., Романенко Н.Г. Принцип повторного використання стічних вод у процесах фарбування текстильних матеріалів // Технічні науки та технології № 4(30), 2022, С. 169–179. DOI: [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2022-4\(30\)-169-179](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2022-4(30)-169-179)
31. Айрапетян Т.С. Технологія очистки промислових стічних вод / Харків – ХНУМГ ім. О. М. Бекетова. 2017, 81 с.
32. Айрапетян Т.С. Водопостачання та очистка стічних вод промислових підприємств : конспект лекцій для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти спеціальності 194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології / Т.С. Айрапетян ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021, 138 с.
33. Паспорт якості цеоліту природного Сокириницького родовища (сокирніту). ТОВ «Сокириницький цеолітовий завод». с. Бороняво, Закарпатська обл. (Україна). 2019, 12 с.
34. Tra N.B. What is Zeolite? Structure – classification and applications of zeolite particles. URL: <https://tschem.com.vn/zeolite-la-gi/> (дата звернення 20.01.2024)
35. Фізико-хімічні властивості природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі: навчальний посібник для студентів хімічного факультету за спеціальністю 102 Хімія / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кіосе, А.С. Труба, Л.А. Раскола. – Одеса: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2018, 152 с.
36. Tian H., Liu S., Han Y., Yang K., Xu W. Acid treatment to adjust zeolite hydrophobicity for olefin hydration reaction. *Journal of Porous Materials*. 2022, Volume 29, P. 713-722.
37. Cheng Wang, Liyun Cao, Jianfeng Huang. Influences of acid and heat treatments on the structure and water vapor adsorption property of natural zeolite. *Surface and Interface Analysis*. 2017, Volume 49, Issue 12, P. 1249-1255. <https://doi.org/10.1002/sia.6321>
38. Karmen Margeta, Nataša Zabukovec Logar, Mario Šiljeg, Anamarija Farkas. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. *Water Treatment*. 2013. DOI: 10.5772/50738 <https://www.intechopen.com/chapters/41947>

39. Degnan, T.F., Chitnis, G.K., Schipper, P.H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2000, Volume 35-36, P. 245–252.
40. Xun Wang Yongkang Lv, Shanhui Zhu, Xuefeng Wang, Cunbao Deng. Phosphoric Acid Modification of H β Zeolite for Guaiacol Hydrodeoxygenation. *Catalysts*. 2021, 11(8), P. 962. <https://doi.org/10.3390/catal11080962>
41. Zixuan Wu, Yuchun Fang, Junjie Zhou, Kai Wang, Bin Tan, Jian Zhou. Succinic acid-assisted modification of a natural zeolite and preparation of its porous pellet for enhanced removal of ammonium in wastewater via fixed-bed continuous flow column. *Journal of Water Process Engineering*. 2022, Volume 48, P. 102–116. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102906>
42. Min Liu, Yanxin Yin, Xinwen Guo, Chunshan Song. Oxalic Acid Modification of β Zeolite for Dehydration of 2-(4'-Ethylbenzoyl) Benzoic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017, p. 8850–8856. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02235>
43. Годовська Ю.Я. Модифіковані природні сорбенти в процесах очищення стічних вод авіапідприємств / НАУКА І МОЛОДЬ. Прикладна серія: 36. наук. праць / редкол. М.С. Кулик [та ін.] – К.: НАУ, 2013. С. 46–49.
44. Спосіб очищення мультикомпонентних стічних вод фарбувально-оздоблювального виробництва. Коваль М.Г., Кузьменко В.Г., Романенко Н.Г. (Україна): пат. 151829 У Україна, МПК C02F 1/28 (2006.01) № u 2021 05931; заявл. 22.10.2021; опубл. 21.09.2022, Бюл. № 38.
45. Olson E.S. *Textile Wet Processes*. Noyes Publications, Park Ridge, N.J., USA., Vol. 1. 327 p.
46. Koval M.G., Konohrai V.A., Feshchrnko N.V., Romanenko N.G., Yakymenko I.K. Experimental evaluation of phytotoxicity of waste zeolite as a sorbent of wastewater from dyeing and finishing production by laboratory phytotesting. *Science and Innovation*. № 6 (19), P. 77-86, <https://doi.org/10.15407/scine19.06.07>.

Koval M.G. RESEARCH OF WASTEWATER TREATMENT OF DYEING AND FINISHING PRODUCTION BY ADSORPTION METHOD USING NATURAL ZEOLITE

Textile products are characterised by high cost, significant consumption of water, dyes, auxiliary substances, heat and electricity. An important economic and environmental factor that will significantly reduce production costs, process water consumption and ensure the stability of dyeing and finishing operations while maintaining the relevant quality indicators of textile products is water recycling. This is achieved through the possibility of reusing treated wastewater as process water in the dyeing of textile materials.

The article presents the results of experimental studies of the practical use of a natural sorbent zeolite (sokyrnite) (Zakarpattia region, Ukraine) in the process of adsorption treatment of wastewater from an existing dyeing and finishing production in Cherkasy (Ukraine). To increase the adsorption capacity, the natural zeolite was pre-washed, thermally activated (at 450°C for 4.5 hours) and acid modified (by treatment with a 10% sulfuric acid solution). The purification was carried out with a sorbent of different fractions by prolonged contact of the liquid and solid phases at rest – loading a fixed layer of zeolite into the volume of wastewater to be treated. It was found that the use of a thermally activated and acid-modified adsorbent with a fraction of 2.5–5.0 mm, followed by coagulation and flocculation in the process of wastewater treatment of dyeing and finishing production will lead to a degree of wastewater treatment of 91%. The physical and chemical analysis of the treated wastewater and softened process water of the dyeing and finishing production was carried out by the method of laboratory research. The results obtained indicate the possibility of using adsorption-treated water as process water in the process of dyeing textile materials, which requires further research to develop this area.

Key words: dyeing and finishing production, wastewater, wastewater treatment, adsorption, zeolite, coagulation, flocculation.