

Обушенко Т.І.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Толстопалова Н.М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Сангінова О.В.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Мацюк К.В.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ДОСЛІДЖЕННЯ ФЛОТАЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ШКІРЯНОГО ВИРОБНИЦТВА

Об'єктом дослідження є стічні води шкіряного заводу. Такі стічні води є висококонцентрованими і містять забруднюючі речовини різної ступені дисперсності, що зумовлюється використанням у процесі шкіряного виробництва великої кількості різноманітних хімічних речовин. Під час різних мокрих операцій, пов'язаних із вичинкою та обробкою шкур, усі ці речовини потрапляють в стічні води, які скидають в каналізацію. Стічні води шкіряного заводу характеризуються великими коливаннями складу та об'єму, високими концентраціями забруднень, високим вмістом зважених твердих речовин і мають певну токсичність. На жаль, існуючі методи очищення стічних вод підприємств шкіряної промисловості не забезпечують необхідну ефективність очищення, не дозволяють створити замкнений оборот води на підприємствах, використовувати або регенерувати цінні компоненти стічних вод, та забезпечити економічно доцільну їх утилізацію. На нашу думку перспективи має метод флоатації. Тому метою статті є пошук флоатаційних реагентів для ефективного очищення стічних вод шкіряного виробництва після стадії фарбування.

Експерименти проводили в лабораторних умовах на пневматичній флоатаційній установці. Використовували 1%-ві водні розчини аніонних та катіонних ПАВ. Ефективність процесу флоатації визначали ступенем очищення стічної води за певної тривалості флоатації. Флоатаційне очищення стічних вод з використанням аніонних ПАВ майже не відбувалось. Реагентна флоатація катіонними ПАВ дозволяє очистити стоки на 94–100% за 10 хв. На ступінь очищення впливає тип ПАВ, рН, температура та доза ПАВ. Більшу флоатаційну активність виявив бромід гексадецилпиридинію $C_{19}H_{42}BrN$. Підвищення температури сприяє покращенню ефективності флоатації. В подальшому доцільно дослідити вплив на ефективність очищення стічних вод шкіряного виробництва витрати повітря, яка є важливим чинником флоатації, але не була врахована в цьому дослідженні.

Отримані дані планується використати для моделювання флоатаційного очищення стічних вод. Застосування такого очищення дозволить скоротити водоспоживання шляхом отримання очищеної води для власних потреб підприємств.

Ключові слова: флоатація, стічні води, шкіряне виробництво.

Постановка проблеми. Проблема очищення стічних вод набуває все більшої гостроти та актуальності у всьому світі, в тому числі й Україні. Удосконалення традиційних та розроблення нових методів і технологій водоочищення – важливе наукове завдання. Тому дослідження методів очищення стічних вод, які дозволяють вилучати

із води забруднення різного ступеня дисперсності є актуальними.

Виробництво шкіри є найстарішим у світі виробництвом і на теперішній час досягає близько 1,8 млн квадратних футів в рік [1]. Загальні річні обсяги виробництва шкіри в Україні за останніх 6 років коливаються в межах 2,5–4 тис. м² [2].

Промислове виробництво шкіряних виробів лідер по забрудненню гідросфери. Стічні води шкіряної промисловості містять велику кількість розчинних і нерозчинних сполук, мають неприємний запах, темний колір, піняться і є токсичними. Ступінь забруднення і об'єми стічних вод, які утворюються в процесі переробки шкіряної сировини, залежать від видів шкіри, технології виробництва і, перш за все, підготовчих процесів і дублення. Стічні води шкіряних підприємств представляють багатокомпонентні системи.

Використання традиційних способів очищення стічних вод підприємств шкіряної промисловості, що включають механічне, біохімічне, хімічне або реагентне очищення [4], не забезпечують необхідну ефективність очищення. Крім того, класичні схеми не дозволяють створити замкнутий оборот води на підприємствах, використовувати або регенерувати цінні компоненти стічних вод, та забезпечити економічно доцільну їх утилізацію. Слід відзначити, що досі немає надійних і ефективних схем очищення стічних вод шкіряних заводів [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В останні роки шкіряна промисловість швидко розвивається. Водночас скидання стічних вод шкіряних заводів поступово стало одним із важливих джерел промислового забруднення.

Особливістю стічних вод шкіряного виробництва є їх багатокомпонентний склад забруднень різної природи (органічні і неорганічні), ступеня дисперсності (нерозчинні, колоїдні, молекулярні та іонні домішки), високі концентрації забруднюючих речовин та нерівномірність надходження у систему водовідведення [2]. При виробленні шкіри застосовують більше ніж 150 хімічних речовин. Під час різних мокрих операцій, пов'язаних із вичинкою та обробкою шкур, усі ці речовини потрапляють в стічні води, які скидають в каналізацію. Крім того, в стічні води переходять компоненти самих шкур, а саме: колагенові білки, жири й жироподібні речовини, деякі мінеральні речовини, що містять натрій, калій, кальцій, та інші елементи. Використання традиційних технологій для очищення висококонцентрованих стічних вод, зокрема, шкіряних заводів, має низку недоліків: вплив на ефективність очищення нерівномірності надходження стічних вод за витратами і концентраціями забруднень, залежність від температури (низька і швидка зміна температури уповільнюють процес), рН, токсичних для активного мулу речовин (СПАР, іонів важких металів, барвників тощо), невідповідність якості очищеної води встановленим нормам [3].

Найбільш ефективне рішення охорони водного басейну від діяльності шкіряних підприємств повинно мати комплексний характер і здійснюватися за рахунок зниження кількості забруднюючих речовин у стічних водах та забезпечення надійного фінішного очищення стічних вод з утилізацією зневодненого осаду. Зменшити кількість забруднюючих речовин можна за рахунок багаторазового повторного використання води шляхом створення водооборотних систем для окремих технологічних розчинів, що містять реагенти для вироблення шкір. Світова шкіряна промисловість переробляє на рік 4,8 млн. тон великих шкір при середній витраті води 65 м³ на 1 тону сировини, отримаємо загальну кількість споживаної води 300 млн. куб. води зростає до 450 млн. м³. З них 60% або 270 млн. м³ припадає на підготовчі та 40% або 180 млн. куб.м на переддубільні, власне дублення та фарбувально-жирувальні процеси [5]. Очищення такого обсягу води є найскладнішим і найдорожчим завданням. Витрати, пов'язані зі створенням очисних споруд, можуть сягати 40–50% всіх капітальних витрат за будівництво. У структурі витрат шкіряного виробництва витрати на експлуатацію очисних споруд та вирішення інших екологічних проблем іноді досягають 10%, що можна порівняти з оплатою всього персоналу (12–14%) [5].

Проблеми, що виникають із очищенням стічних вод шкіряних підприємств безпосередньо пов'язані з недостатнім рівнем технології та невисоким за сучасними мірками ступенем використання хімічних сполук, що застосовуються у шкіряному виробництві. Так, за даними журналу *Leder und Haute Markt* при виробленні хромових шкір для верху взуття 47% колагену дерми – найціннішого білкового продукту переходить у відходи, а сполуки хрому використовуються лише на 48% [5].

В роботі [6] обґрунтовано застосування флотаційного методу як найбільш придатного для очищення стічних вод шкіряних підприємств.

Переваги флотації обумовлені специфікою процесу:

- Для очищення використовується максимально просте обладнання, яке легко обслуговувати.
- Низька вартість поєднується з високою ефективністю (95–98%).
- При роботі з певними видами домішок флотація – найбільш практичне та ефективне рішення.
- Флотація практично не має аналогів при фільтрації молекул нафтопродуктів та інших специфічних домішок.

- На очистку не потрібно багато часу.
- Метод флотації легко комбінується з іншими очисними системами.

Ефективність флотації залежить від різних параметрів:

1. Чим більше гідрофобних часток, тим якісніше очищення. Для цього використовуються спеціальні реагенти, які змінюють властивості домішок.

2. Повітряні бульбашки повинні бути стійкі до руйнування. Для цього потрібні перевірені піноутворювачі.

3. Занадто великі бульбашки швидко спливають і не захоплюють з собою тверді частинки, а дрібні – не справляються з навантаженням і лопаються. Оптимальний розмір підбирається експериментально.

4. Значення також має рівномірність розподілу бульбашок в потоці та їх кількість.

На даний час проблема очищення стічних вод шкіряних заводів залишається актуальною, оскільки існуючі технології не забезпечують необхідної якості очищення таких вод – багатокомпонентних, з високим вмістом органічних речовин різної ступені дисперсності та токсичних для мікроорганізмів активного мулу біологічних очисних споруд речовин.

Постановка завдання. Метою статті є пошук флотаційних реагентів для ефективного очищення стічних вод шкіряного виробництва після стадії фарбування. Досліджено вплив реагентів різної природи та деяких технологічних параметрів на флотаційне очищення стічних вод.

Виклад основного матеріалу. Експерименти проводили в лабораторних умовах на пневматичній флотаційній установці. Вона складалась з циліндра об'ємом 1 дм³, диспергатора повітря та компресора. Піну, що утворювалась, видаляли механічно. Перевірено можливість використання іоногенних поверхнево-активних речовин (ПАР). Використовували 1%-ві водні розчини ПАР. Аніонні: каприлат калію C₈H₁₅O₂K, лаурилсульфат натрію C₁₂H₂₅O₄SNa, лаурат натрію C₁₂H₂₃NaO₂. Катіонні: бромід гексадецилпиридинію C₂₁H₃₈BrN, хлорид гексадецилпиридинію C₂₁H₃₈ClN·H₂O, бромід гексадецилтриметил амонію C₁₉H₄₂BrN.

Ефективність процесу флотації визначали ступенем очищення стічної води за певної тривалості флотації. Для оцінки якості флотаційного очищення стічних вод різного складу можна застосовувати універсальний показник – оптичну щільність очищеної води, тобто вирішувати завдання за допомогою спектрофотометрів або

мутномірів. Така можливість пов'язана з особливостями флотаційного розподілу фаз: при флотації між видаленням твердої фази, що зумовлює каламутність води, та забруднень у рідкій фазі (барвників, нафтопродуктів, олій і т. д.) спостерігається стійка кореляційна залежність, характерна для стічних вод ряду виробництв хімічної промисловості.

До стічної води об'ємом 1,2 дм³ додавали певну кількість ПАР, перемішували та через 5 хв (після агітації) включали компресор для флотації. Через 3, 5, 7 та 10 хв відбирали проби для визначення оптичної щільності на спектрофотометрі ULAB 101. Довжина хвилі 400 нм, довжина кювети 5 см.

Флотаційне очищення стічних вод з використанням аніонних ПАР майже не відбувалось в дослідженому інтервалі температур 15–25 °С, рН (4–8) та дози ПАР [7–8]. Спостерігалось значне піноутворення, але піна була білого кольору, пухка. А розчин стічної води залишався мутним і забарвленим.

Катіонні ПАР добре видаляють мутність та колірність. Досліджено вплив типу ПАР на ефективність видалення. Попередньо було встановлено, що очищення краще відбувається за нейтрального рН. Тому подальші досліді проводили без корегування рН. Температура підтримувалась на рівні 15–17 °С. Дозу ПАР змінювали від 8 до 15 см³.

На рис. 1 надано результати флотаційного очищення стічної води з використанням ПАР бромід гексадецилпиридинію C₁₉H₄₂BrN. Найбільший ступінь очищення отримано для дози 15 см³. Через 5 хв ступінь очищення складає 97,4%, через 7 хв – 98,7% і через 10 хв 99,4%. За 10 хв флотації і для менших доз ПАР досягається достатньо високе очищення: 8 см³ – 97,4%; 10 см³ – 99,4%.

На рис. 2 надано результати флотаційного очищення стічної води з використанням хлориду гексадецилпиридинію C₂₁H₃₈ClN·H₂O. За 10 хв досягаються високі ступені очищення для різних доз ПАР: 8 см³ – 91,9%; 10 см³ – 97,0%; 12 см³ – 88,6%; 15 см³ – 98,5%;

На рис. 3 надано результати флотаційного очищення стічної води з використанням броміду гексадецилпиридинію C₂₁H₃₈BrN. З цим ПАР отримано найгірші результати. Навіть для дози 15 см³ ступінь очищення складає 77,1% через 10 хв флотації. За менших доз ступінь видалення суттєво менший.

Як бачимо, найкращий результат очищення отримано для катіонного ПАР бромід гексадецилпиридинію C₁₉H₄₂BrN. Збільшення дози ПАР

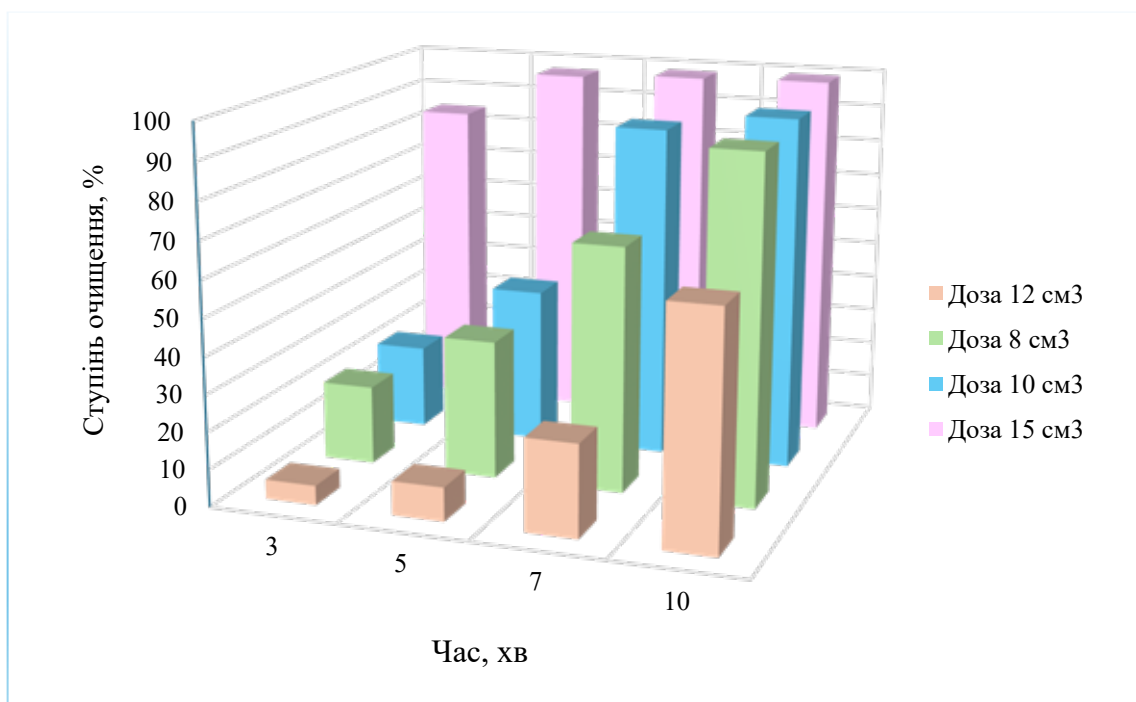


Рис. 1. Ефективність очищення від дози $C_{19}H_{42}BrN$ та тривалості флоатації

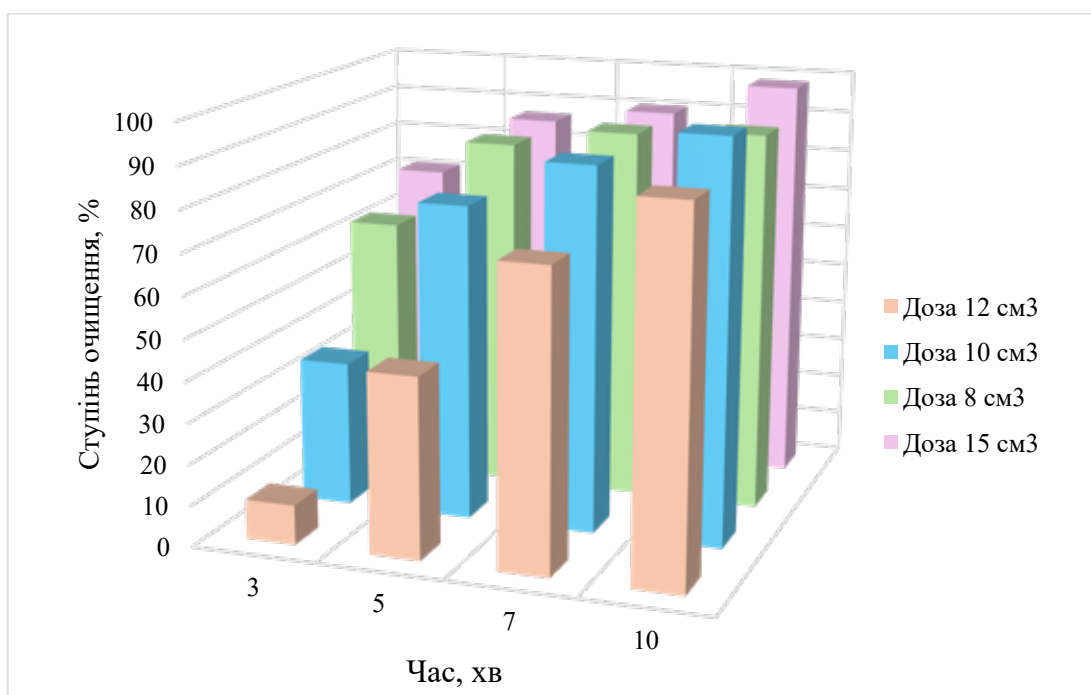


Рис. 2. Ефективність очищення від дози $C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$ та тривалості флоатації

збільшує ступінь очищення, яка для дози 15 см³ досягає 99,4%. Подальше збільшення дози ПАР призводить до різкого погіршення очищення. Розчини навіть після 25 хв флоатації залишаються непрозорими.

Досліджено вплив температури на флоатаційне очищення стічної води з бромідом гексадецилпи-

ридинію $C_{19}H_{42}BrN$ при дозі 15 см³. Результати наведено в таблиці 1.

При постійній дозі $C_{19}H_{42}BrN$ зміна температури призводить до збільшення ступеня очищення. Це мабуть пов'язано з більшою розчинністю речовин у водному розчині, що полегшує флоатаційне видалення.

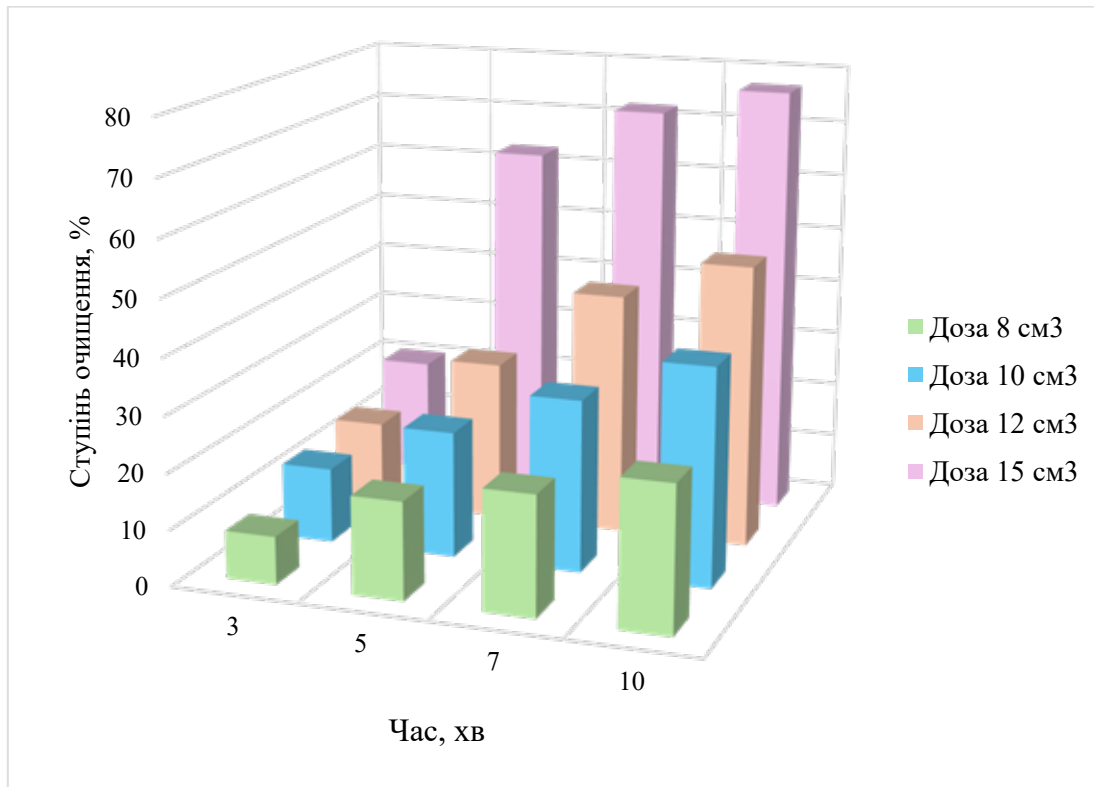


Рис. 3. Ефективність очищення від дози $C_{21}H_{38}BrN$ та тривалості флоатації

Таблиця 1

Залежність ступеня очищення від температури

Температура, °C	Ступінь очищення (%) при тривалості флоатації, хв			
	3	5	7	10
15,0	38,3	71,4	86,8	97,5
18,0	68,6	94,7	98,7	99,4
24,0	80,4	96,9	99,4	100,0

Висновки. Запропоновано метод флоатаційного очищення стічних вод шкіряних виробництв, які відносяться до найбільш забруднених. Досліджено ефективність очищення реальних стічних вод з використанням аніонних та катіонних ПАВ. Аніонні ПАВ виявились не ефективними. Реагентна флоатація катіонними ПАВ дозволяє очистити стоки на 94–100% за 10 хв. На ступінь очищення впливає тип ПАВ, рН, температура та доза ПАВ. Досліджено ефективність очищення реальних стічних вод з використанням трьох катіонних ПАВ: броміду гексадецилпиридинію $C_{21}H_{38}BrN$, хлориду гексадецилпиридинію $C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$, броміду гексадецилтриметил амонію $C_{19}H_{42}BrN$. Результати свідчать

про більшу флоатаційну активність броміду гексадецилпиридинію $C_{19}H_{42}BrN$ (повне очищення за дози 15 cm^3). Хоча, слід відмітити, що надлишок ПАВ погіршує ефективність очищення. Підвищення температури сприяє покращенню ефективності флоатації. В подальшому доцільно дослідити вплив на ефективність очищення стічних вод шкіряного виробництва витрати повітря, яка є важливим чинником флоатації, але не була врахована в цьому дослідженні.

Отримані дані планується використати для моделювання флоатаційного очищення стічних вод. Застосування такого очищення дозволить скоротити водоспоживання шляхом отримання очищеної води для власних потреб підприємств.

Список літератури:

1. P. Shanmugam, N. J. Horan Optimising the biogas production from leather fleshing waste by co-digestion with MSW // Bioresource Technology, № 100. – 2009. – p. 4117-4120.

2. Касьян Л. Е. Стан та перспективи розвитку легкої промисловості України // Науковий вісник Ужгородського національного університету. Випуск 6(1). – 2016. – С. 147-149.
3. Толстопалова Н.М. Моделювання флотаційного очищення стічних вод від іонів хрому (III)//Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки, Т. 34 (73) № 4, 2023. С. 213-218.
4. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с
5. Саблій Л. А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод : монографія / Л. А. Саблій. – Рівне : НУВГП, 2013. – 291 с.
6. Саблій Л. А. Попереднє очищення стічних вод шкіряних заводів фізико- хімічними методами / Л. А. Саблій, О. М. Бунчак, В. П. Плаван // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2013. – № 1 (69). – С. 117-122.
7. Грушевський О. Ф., Загурська Д. Д., Обушенко Т. І., Толстопалова Н. М., Сангінова О. В. Флоатаційне очищення стічних вод шкіряного виробництва // Modern research in science and education. Proceedings of the 4th International scientific and practical conference. BoScience Publisher. Chicago, USA. 2023. Pp. 189-192.
8. Загурська Д. Д., Мацюк К. В., Обушенко Т. І., Толстопалова Н. М., Сангінова О. В. Вплив різних чинників на ступінь очищення стічних вод шкіряного виробництва // Current challenges of science and education. Proceedings of the 4th International scientific and practical conference. MDPC Publishing. Berlin, Germany. 2023. Pp. 174-177.

Obushenko T.I., Tolstopalova N.M., Sanginova O.V., Matsiuk K.V. RESEARCH OF FLOTATION TREATMENT OF LEATHER MANUFACTURING WASTEWATER

The object of the study is wastewater from a tannery. Such wastewater is highly concentrated and contains pollutants of varying degrees of dispersion, which is due to the use of a large number of various chemicals in the leather production process. During the various wet operations associated with the skinning and processing of hides, all these substances enter the wastewater, which is discharged into the sewer. Tannery wastewater is characterized by large fluctuations in composition and volume, high concentrations of pollutants, high content of suspended solids and certain toxicity. Unfortunately, the existing methods of wastewater treatment of leather industry enterprises do not provide the necessary cleaning efficiency, do not allow to create a closed circulation of water at enterprises, to use or regenerate valuable components of wastewater, and to ensure their economically feasible disposal. In our opinion, the flotation method has prospects. Therefore, the purpose of the article is to find flotation reagents for effective treatment of wastewater from leather production after the dyeing stage.

Experiments were carried out in laboratory conditions on a pneumatic flotation device. 1% aqueous solutions of anionic and cationic surfactants were used. The efficiency of the flotation process was determined by the degree of purification of wastewater for a certain duration of flotation. Flotation treatment of wastewater using anionic surfactants almost did not occur. Reagent flotation with cationic surfactants allows to purify wastewater by 94–100% in 10 minutes. The degree of purification is affected by the type of surfactant, pH, temperature and dosage of surfactant. Hexadecylpyridinium bromide $C_{19}H_{42}BrN$ showed greater flotation activity. An increase in temperature helps to improve the efficiency of flotation. In the future, it is advisable to investigate the influence of air flow, which is an important factor in flotation, on the efficiency of wastewater treatment of leather production, but was not taken into account in this study.

The obtained data are planned to be used for modeling the flotation treatment of wastewater. The use of such purification will allow to reduce water consumption by obtaining purified water for the enterprises' own needs.

Key words: *flotation, wastewater, leather production.*