

УДК 65.012.8:658.511.2:628.543

**ИЗУЧЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗВРЕДНЫХ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ
ХРОМАЛЮМИНИЕВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Канд. техн. наук М.Сахы
Канд. техн. наук Р.Б.Жарлыкапова
Докт. техн. наук В.К.Бишимбаев
Канд. хим. наук Г.Т.Балакаева

В статье приводятся результаты получения экологически безвредного гетерополиядерного хромалюминиевого комплексного соединения

В кожевенно-меховом производстве основными дубящими веществами являются соединения хрома (III), которые обладают токсичными свойствами.

Одним из путей решения экологических проблем кожевенно-мехового производства является частичная или полная замена широко используемых токсичных хромовых дубителей на альтернативные экологически безвредные дубящие вещества.

Использование в качестве дубителей экологически безвредных гетерополиядерных комплексных соединений, на основе соединений хрома (III), циркония, алюминия, титана и железа (III), позволит значительно снизить или полностью исключить применение дефицитных и токсичных соединений хрома.

При хромалюминиевом дублении достигается более прочная фиксация белком не только алюминия, но и хрома, что позволяет значительно уменьшить содержание хрома в отработанном растворе, в сточных водах /1/.

Высокая реакционная способность хромалюминиевых дубителей по отношению к коллагену обуславливает более высокую термическую устойчивость и пористость дермы, а также меньшую жесткость по сравнению с хромовым дубителем /2,3/.

Результаты исследований /4/ в системе $Al_2(SO_4)_3-H_2O$ свидетельствуют о гетерополиядерном комплексообразовании, в котором центральными частицами являются катионы алюминия и хрома (III).

Целью настоящей работы явилась оптимизация получения хромалюминиевых комплексных соединений по результатам исследований растворимости в данной системе.

Экологически безвредное комплексное соединение $4Al_2(SO_4)_3 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$ (АХК-1) конгруэнтно растворимое соединение (рисунок). Поэтому кристаллизацию рекомендуется проводить по лучу испарения ON.

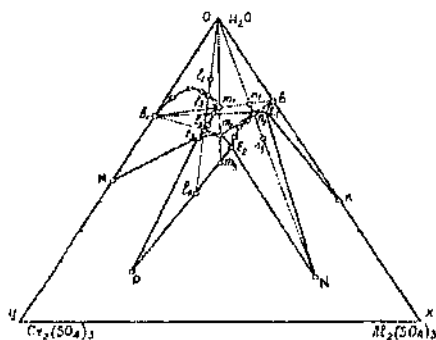
Исходная система соответствующая точке n_1 получается приливанием насыщенного раствора сульфата хрома в насыщенный раствор сульфата алюминия. В противном случае, согласно диаграмме растворимости, может наблюдаться образование кристаллогидрата сульфата хрома.

Количество насыщенных растворов сульфата хрома и алюминия определяются, согласно правилу рычага, из следующего соотношения:

$$\frac{\text{Кол - во насыщенного раствора } Cr_2(SO_4)_3}{\text{Кол - во насыщенного раствора } Al_2(SO_4)_3} = \frac{n_1 b}{n_1 b_1} = \frac{6}{25}$$

На 100 г насыщенного раствора $Cr_2(SO_4)_3$ приходится: $25 \cdot 100/6 = 416,7$ г насыщенного раствора $Al_2(SO_4)_3$. В точке n_1 имеем 516,7 г раствора с содержанием $Cr_2(SO_4)_3$ - 6,5 %, $Al_2(SO_4)_3$ - 22,5 % и 71 % H_2O .

Диаграмма кристаллизации в системе
сульфат хрома - сульфат алюминия - вода



Рисунок

Процесс изотермического испарения характеризуется перемещением фигуративной точки системы из n_1 в направлении N по лучу испарения ON . При достижении точки n_2 раствор становится насыщенным комплексным соединением $4Al_2(SO_4)_3 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$, т.е. твердую фазу представляет этот комплекс, а состав насыщенного раствора характеризуется точкой n_2 , который не изменится вплоть до полного удаления воды из раствора. Поэтому, сколько комплексного соединения получить из данной системы определяются технологическими и экономическими факторами.

При достижении точки n_3 количество испарившейся воды составит:

$$\frac{m_{H_2O}}{m_{\text{системы}}} = \frac{n_1 n_3}{On_3} = \frac{10}{37},$$

где: $m(\text{системы}) = 516,7$ г, $m_{H_2O} = 10 \cdot 516,7 / 37 = 139,622$ г

Масса выделившегося комплекса АХК-1 составит:

$$\frac{m_{\text{АХК-1}}}{(m_{\text{системы}} - 139,6)} = \frac{n_2 n_3}{Nn_2} = \frac{7,5}{49}; \quad m_{\text{АХК-1}} = 7,5 \cdot 377,1 / 49 = 57,7 \text{ г.}$$

В таком количестве АХК-1 содержится: $57,7 \cdot 0,193 = 11,1$ гр. $Cr_2(SO_4)_3$ и $57,7 \cdot 0,674 = 38,9$ г $Al_2(SO_4)_3$. Выход по сульфату хрома равен $\frac{11,1}{32,5} \cdot 100\% = 34,5\%$. После отделения осадка масса маточного раствора равна $516,7 - 139,6 - 57,7 = 319,4$ г.

Рассчитаем количества исходных насыщенных растворов сульфата хрома и алюминия, а также маточного раствора для получения системы, соответствующей составу точки n_1 .

Согласно правилу рычага количество раствора сульфата хрома:

$$X = \frac{\frac{1}{bn_1}}{\frac{1}{bn_1} + \frac{1}{b_1 n_1} + \frac{1}{n_1 n_2}} = \frac{\frac{1}{6,0}}{\frac{1}{6} + \frac{1}{25} + \frac{1}{3,5}} = \frac{0,167}{0,167 + 0,040 + 0,285} = \frac{0,167}{0,492} = 0,34 \text{ в. г}$$

насыщенного раствора сульфата алюминия - $Y = 0,040 / 0,492 = 0,08$ в. ч. и маточного раствора $Z = 0,285 / 0,492 = 0,58$ в.ч.

Имея ввиду, что количество маточного раствора равно: 319,4 гр., рассчитаем количество насыщенных растворов сульфата хрома (X) и сульфата алюминия (Y): $X = 319,4 \cdot 0,34 / 0,58 = 187,2$ г и

$Y=319,4 \cdot 0,08/0,58=44$ г. В итоге получили 550,6 г раствора, состав которого соответствует точке m_1 . Далее процесс изотермического испарения ведется по описанному выше циклу – линии $p_1n_2n_3$.

Исследование фильтрующих свойств кристаллов гетерополиядерных комплексных соединений проводили в зависимости от степени пересыщения раствора и соотношений исходных веществ при одном и том же пересыщении раствора.

Одинаковая степень пересыщения раствора гетерополиядерным комплексным соединением определяется нахождением состава системы на кривой, параллельной кривой насыщения раствора, находящейся в области кристаллизации соли.

Одно и то же соотношение исходных сульфатов при различных пересыщениях определяется нахождением состава системы на линии, проведенной через точку, соответствующей составу гетерополиядерного комплексного соединения и делящий область кристаллизации соли на две равные части.

Уменьшение степени пересыщения раствора и увеличение содержания в растворе сульфата алюминия при одинаковом пересыщении способствуют незначительному увеличению скорости фильтрации.

Гигроскопичность АХК-1 составляет 1,67%.

АХК-1 анизотропные чешуйчатые светло-фиолетовые кристаллы с $N_g \sim 1,470 \pm 0,002$ и $N_p \sim 1,466 \pm 0,002$.

Как видно из диаграммы, состав насыщенных растворов сульфата хрома и сульфата алюминия характеризуются точками, соответственно, b_1 и b . При получении экологически безвредного комплексного соединения $Al_2(SO_4)_3 \cdot 3Cr_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ (АХК-2), во избежание выпадения кристаллогидрата сульфата хрома, необходимо приливать раствор сульфата хрома в раствор сульфата алюминия. Причем состав системы переместится с точки b в точку m_1 . Дальнейшее увеличение содержания сульфата хрома приведет к осаждению кристаллогидрата сульфата хрома. В точке m_1 количества растворов исходных веществ находятся в весовых соотношениях сульфат хрома: сульфат алюминия = $bm_1:m_1b_1=14:17$.

На 100 гр. насыщенного раствора сульфата хрома необходимо взять $\frac{17}{14} \cdot 100=121,4$ г насыщенного раствора сульфата алюминия.

Масса системы составит $100+121,4 = 221,4$ г, в которой: 32,5 г $Cr_2(SO_4)_3$; 33,7 гр. $Al_2(SO_4)_3$ и 155,2 г H_2O .

Кристаллизация гетерополиядерного комплексного соединения состава АХК-2 начинается при достижении точки m_2 . Изотермическое испарение приведет к изменению состава системы по лучу испарения от m_2 в направлении к m_3 . В точке m_3 состав твердой фазы определя-

ется комплексным соединением АХК-2, а маточного раствора, равновесного с твердой фазой, точкой E_2 .

Количество испарившейся воды m_{H_2O} при достижении точки m_3 , по правилу рычага, определяется из соотношения: (количество испарившейся воды) / (суммарное количество раствора и твердой фазы) = $m_1 m_3 / Om_3 = 16/42,5$, отсюда $m_{(H_2O)} = 16 \cdot 221,4 / 42,5 = 83,3$ г. Тогда масса системы составит $221,4 - 83,3 = 138,1$ г.

Определим количество выделившегося комплексного соединения: (масса твердой фазы) / (масса системы) = $m_3 E_2 / E_2 P = 5,5 / 43$.

Масса твердой фазы равно 17,7 г, в которой содержание сульфата хрома составит - 11,5 гр. сульфата алюминия - 3,3 гр. и воды - 2,9 г.

Таким образом, в рассматриваемом случае выход по сульфату хрома составит : $(11,5/32,5) \cdot 100\% = 35,4\%$.

После отделения выпавшего в осадок комплексного соединения остается маточный раствор состава $E_2(18\% Cr_2(SO_4)_3; 25\% Al_2(SO_4)_3$ и 57% H_2O) в количестве 120,4 г.

В последующем процессе кристаллизации может быть осуществлен по двум вариантам: первый - добавлением раствора состава точки m_1 , полученного смешением исходных растворов составов b и b_1 , к маточному раствору; второй - из раствора состава m_2 .

По первому варианту, исходя из правила рычага, насыщенные растворы сульфата хрома, сульфата алюминия, и маточный раствор необходимо брать в количествах:
 $X = (1/b_1 m_1) / (1/b_1 m_1 + 1/b m_1 + 1/E_2 m_1) = 0,06/0,21 = 0,29$; весовых частей насыщенного раствора $Cr_2(SO_4)_3$;
 $Y = (1/b m_1) / (1/b_1 m_1 + 1/b m_1 + 1/E_2 m_1) = 0,33$ в.ч. насыщенного раствора $Al_2(SO_4)_3$;
 $Z = (1/E_2 m_1) / (1/b m_1 + 1/b_1 m_1 + 1/E_2 m_1) = 0,38$ в.ч. маточного раствора.

Если учесть, что количество маточного раствора составляет 120,4 г, то масса насыщенного раствора $Cr_2(SO_4)_3$ составит $(0,29/0,38) \cdot 120,4 = 91,8$ г, а $Al_2(SO_4)_3$ - $(0,33/0,38) \cdot 120,4 = 104,6$ г.

При изотермическом испарении состав системы меняется по лучу $m_1 m_3$ и процесс идет по рассмотренному выше пути. Таким образом процессы идут по циклу- $m_1 m_3 E_3$.

По второму варианту: $X = (1/18) / (1/18 + 1/17 + 1/5) = 0,175$ в.ч.;
 $Y = (1/17) / (1/18 + 1/17 + 1/5) = 0,188$ в.ч; $Z = 0,2/0,314 = 0,637$ в.ч.

Исходя из количества маточного раствора (120,4 г) находим количества насыщенных растворов $Cr_2(SO_4)_3$ (33,1 г.), $Al_2(SO_4)_3$ (35,6 г.) для получения раствора состава m_2 . Таким образом имеем насыщенный раствор (189,1) состава точки m_2 .

При изотермическом испарении состав системы меняется из точки m_2 к m_3 . Количество испаряющейся воды определим из соотношения:

$$m_{(H_2O)} / m(\text{системы}) = m_{2m_3} / Om_3 = 8/42,5,$$

откуда

$$m_{(H_2O)} = 8 \cdot 189,1/42,5 = 35,6 \text{ г.}$$

Масса оставшейся системы составит: $187,7 - 35,6 = 152,1$ г. Количество комплекса, которое может быть выделено, определяется из соотношения: масса твердой фазы/масса системы = $E_{2m_3} / E_{2P} = 5,5/43$, откуда масса твердой фазы $151,1 \cdot 5,5/43 = 19,5$ г.

В данном количестве комплексного соединения содержание исходных компонентов соответствует: $19,5 \cdot 0,65 = 12,7$ г $Cr_2(SO_4)_3$, $19,5 \cdot 0,19 = 3,7$ г $Al_2(SO_4)_3$. Выход по сульфату хрома составит $12,7 \cdot 100 / ((33,1 \cdot 0,325) + (120,4 \cdot 0,18)) = 1270 / (10,7 + 21,6) = 1270 / 32,3 = 39,3\%$.

Технологические процессы по рассмотренному варианту осуществляются по циклу - $m_{2m_3}E_2$.

Как видно из приведенного анализа, более выгодно (меньше затрат на испарение воды при большем выходе продукта) осуществление процесса по второму варианту.

Изучено фильтрующее свойство $Al_2(SO_4)_3 \cdot 3Cr_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$.

Фильтрация проводилась при разряжении $1,01 \cdot 10^5$ Па. Влажность осадка составила 55%.

Повышение скорости фильтрации с уменьшением степени пересыщения, очевидно, обусловлено увеличением размеров кристаллов комплексного соединения.

Как видно, увеличение содержания сульфата хрома при одинаковом уровне пересыщения, приводит к незначительному увеличению производительности процесса фильтрации.

Определена гигроскопичность АХК-2, которая составляет 1,23%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rester I. Mocnosc smanienia potrosnie kvoma kod kromne stave II Koza iobuca. -1983, №2, 34-39.
2. Химия и технология кожа и меха. Под ред. И.П. Страхова – М., Легпромбытиздат, 1985. - 496 с.
3. Мадиев У.К. Минеральное дубление в производстве кож. - М., Легпромиздат, 1987. -117 с.
4. Жарлыкпаева Р.Б. Синтез, исследование строения и дубящего действия гетерополиядерных комплексов, используемых в кожевенной промышленности. Дисс. канд. техн. наук. - М., 1991.-132 с.

Таразский государственный университет им.М.Х.Дулати

**ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЗИЯНСЫЗ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРЛЫ
ХРОМАЛЮМИНИДЫҢ КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАРЫН АЛУДЫҢ
ШЕКТЕУДІҢ ЖАҒДАЙЛАРЫН ЗЕРТТЕУ**

Техн.ғыл.канд.	М.Сахы
Техн.ғыл.канд.	Р.Б.Жарықпаова
Техн.ғыл.докт.	В.К.Бишімбаев
Хим.ғыл.кагд.	Г.Т.Балакаева

Бұл мақалада экологиялық зиянсыз гетерополиядерлы хром-алюминидың кешенді қосындыларын алу технологиясын зерттеу нәтижелері келтірілген.