

УДК 502.3:675.02

**РЕКУПЕРАЦИЯ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА  
ПРИ ДУБЛЕНИИ КОЖ**

Докт. техн. наук

Канд. физ.-мат. наук

Канд. техн. наук

К. Бейсеуов

Е. Сыргалиев

Ж. Керимкул

Е. Ж. Усенбеков

К. К. Бейсеуова

*В статье проведен теоретический анализ основных методов рекуперации дубящих соединений хрома. Показано, что оптимальной технологией является осаждение с помощью гидроксида натрия. Приведены показатели ресурсосберегающей эффективности этих технологий.*

Кожевенная промышленность потребляет ежегодно 65 тыс. тонн соединений хрома. По данным BLMRA (British Leather Manufacturers' Research Association) из этого количества 20 тыс. тонн переходит в изделия, остальное - теряется с отходами. Причем 25 тыс. тонн сливается с отработанными растворами [1].

Влияя на состав и свойства природных вод, соединения хрома вызывают необратимые изменения в организмах растений и животных, а через них воздействуют на всю биосферу.

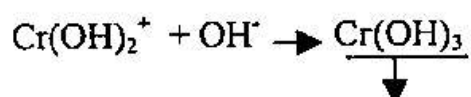
Считается, что CrVI более ядовит, чем CrIII. Однако в условиях природных вод возможны взаимные переходы. Хром VI легко восстанавливается до хром III в присутствии железа II, сульфитов, некоторых органических веществ, содержащих SH-группы.

Крупные кожевенные заводы оснащаются химическими установками по регенерации дубящих соединений хрома. Регенерация включает следующие операции [1,2]:

1. Декантация;
2. Анализ (рН, основность, содержание соединений хрома);
3. Осаждение гидроксида хрома;
4. Фильтрация;
5. Растворение гидроксида хрома;

Известно, что в отработанных растворах кожевенного производства хром присутствует в форме основных сульфатных соединений.

При повышении основности они переходят в нерастворимый гидроксид по схеме:

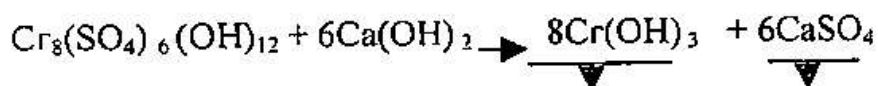


Поэтому для отделения и извлечения соединений хрома растворов рекомендуют использование растворимых оснований металлов I и II групп, карбонат или гидрокарбонат натрия, а также водный аммиак [3,4]. Эффективность процессов извлечения хрома из отработанных растворов зависит от многих факторов, в том числе от строения комплексных соединений, применяемых реагентов и способа их введения, образования побочных продуктов /нерастворимых, газообразных/, а также от концентрации исходных растворов.

Для проведения процесса в замкнутом цикле введение иных катионов и анионов в систему и образование побочных продуктов недопустимо, так как, с одной стороны, это приводит к нарушению технологического процесса, что сказывается на качестве кожевенной продукции, а с другой - разрывается замкнутый цикл для удаления побочных продуктов, которые, в свою очередь, являются дополнительными источниками загрязнений.

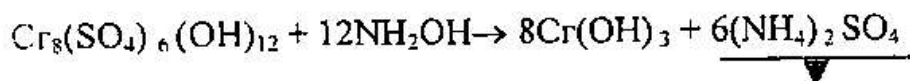
Рассмотрим несколько примеров отделения гидроксида хрома из растворов сульфата хрома основностью-50%.

1. Отделение с помощью гидроксида кальция:



Из приведенной реакции видно, что наряду с гидроксидом хрома образуется труднорастворимый сульфат кальция /гипс/, который также выпадает в осадок. Полученная смесь должна быть разделена, что влечет за собой разрыв замкнутого цикла и дополнительные хлопоты, связанные с утилизацией гипса. Казалось бы, использование гидроксида кальция было бы очень желательно из-за его малой стоимости, однако по описанным соображениям он не может быть рекомендован.

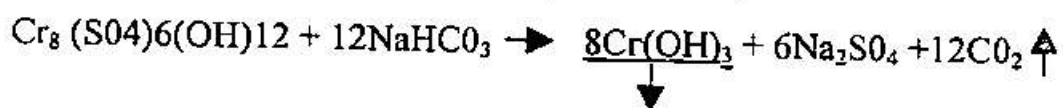
2. Отделение с помощью аммиачной воды:



Применение аммиачной воды для осаждения гидроксида хрома могло бы быть принято на практике с точки зрения дополнительного образования в ходе реакции хорошо растворимого сульфата аммония. После отделения осадка фильтрат мог бы быть с успехом возвращен для обеззоливания голья. Однако, как известно, в производстве мягких кож процессы обеззоливания и мягчения совмещены и присутствие в растворе даже «следов»  $\text{Cr}^{3+}$  будет оказывать парализующие воздей-

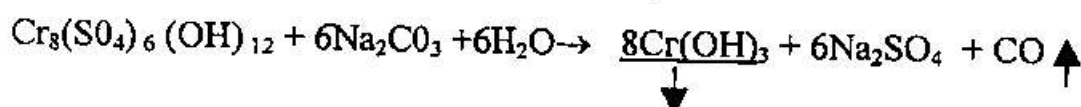
ствие на энзимы, что повлечет за собой их дополнительный расход для достижения необходимого смягчающего эффекта.

3. Отделение с помощью гидрокарбоната натрия:



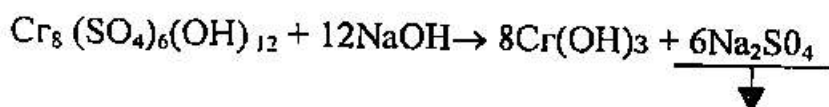
Как видно из приведенной реакции, кроме сульфата натрия, в качестве побочного продукта выделяется газ - двуокись углерода который, помимо того, что мешает осаждению гидроксида хрома является дополнительным источником загрязнений атмосферы.

4. Осаждение с помощью карбоната натрия:



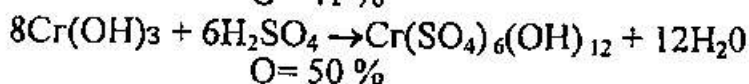
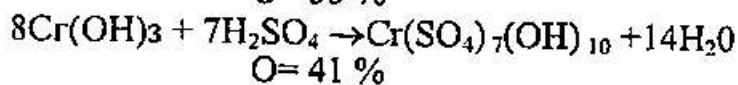
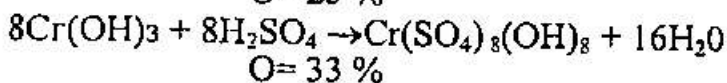
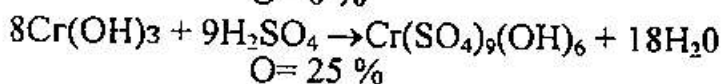
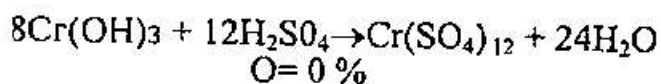
В результате воздействия нормальной соли, хотя и выделяется вдвое меньшее количество газа, этот способ нельзя признать вполне удовлетворительным, поскольку для сокращения времени осаждения, то есть для повышения эффективности, необходимо добавление коагулянтов и флокулянтов, что значительно удорожает процесс и затрудняет получение чистого гидроксида хрома. Кроме того фильтрат получает дополнительную порцию загрязнений и потом; не может быть направлен на непосредственную рециркуляцию.

5. Осаждение с помощью гидроксида натрия:



Этот способ осаждения гидроксида хрома, с теоретически точки зрения, следует признать наиболее приемлемым, так как позволяет получить чистый продукт. При введении гидроксида натрия раствор не получает посторонних катионов и анионов и фильтрат может быть использован для приготовления пикеля [5, 6].

Гидроксид, отделенный на фильтр-прессе, растворяется в расчетном количестве серной кислоты, чтобы получить раствор определенной основности:



Уточнение основности и установление желаемой величины производится путем добавления расчетного количества карбоната натрия после анализа.

Чтобы получить более сложные комплексы (маскированные) следует часть серной кислоты заменить эквивалентным количеством солей органических кислот (муравьиной, щавелевой и т.д.).

На практике при регенерации отработанного хромового раствора, содержащего 1 кг оксида хромового основностью 50 % потребуется для получения хромового дубителя с основностью 33%:

- 1,05 кг карбоната натрия;
- 1.3 кг серной кислоты.

Регенерация позволяет довести использование соединений хрома до 98%.

Наиболее разработанным и изученным способом повышения эффективности использования материалов являются их рециркуляция. В таблице 1 приводятся практические результаты, получены при рециркуляции дубящих соединений хрома.

Таблица 1

**Характеристика сточных вод кожевенных заводов, работающих в режиме традиционном и рециркуляции**

Процесс	ХПК	БПК <sub>5</sub>	Окисляемые вещества	Сухой остаток	Токсичность
Традиционный	220 кг/тонна	75 кг/тонна	125 кг/тонна	140 кг/тонна	2,5 Экв/тонна
Рециркуляция	110 кг/тонна	45 кг/тонна	65 кг/тонна	70 кг/тонна	0,45 Экв/тонна
Снижение	50 %	40%	50%	50 %	80 %

Таблица 2

**Экономия материалов, достигаемая при рециркуляции**

Материалы	Потребление на 20 т сырья		Экономия на т/день \$ США	Экономия на т/год \$ США
	при традиционном методе	при рециркуляции		
Сульфит натрия	600 кг	315 кг	2,8	700
Известь	400 кг	172 кг	0,9	220
Сульфат хрома	2000 кг	1240 кг	12	3000
Карбонат натрия	200 кг	124 кг	0,4	100
Всего			16	4020

Как видно из приведенных данных в таблице 2 реализация рециркуляции отмочно-зольных и дубильных растворов позволяет с

меньшим напряжением работать очистным сооружениям и экономить потребления химикатов: сульфида натрия, извести, основного сульфата хрома. Следует здесь заметить, что работа дубильного цеха в режиме рециркуляции приспособлена как к традиционному процессу хромового дубления, так и к дублению, где процесс рекомендуется проводить отдельно от пикелевания, а отработанный дубильный раствор при этом направляется на пикелевание после подкрепления кислотой и солью.

### Литература

1. Tanning processes and their Environmental, UNIDO, 1991, N4, pp.15-27.
2. Павлова М.С. Экологический аспект химической технологии кожи, М.: МГАЛП, 1997 - 191 с.
3. Бейсеуов К.Б. Новое в минеральном дублении кож: М.: Легпромбытиздат, 1993 - 128 с.
4. Сахы М.С. Научные основы малоотходных технологий получения и применения экологически безвредных полиядерных комплексных соединений. Докт. диссертация, Тараз, 1999, 318 с.
5. Constantion J-M., Stoermaun G-B. Pratiogue de recupertation et de recyclage du chrome, Technicuir, № 4, 1980, pp. 49-84
6. Balas A., Merand I., Fressonnet L., Berton I., Forlachier A., Sanejonand J-Deux experiences industrielles de recyclage direct des bains uses en tanneric, technicuir, 19, 1979, № 2, pp. 9-24

Таразский Государственный университет им.М.Х.Дулати  
Южно-Казахстанский Государственный университет им.М.Ауезова

### БЫЛҒАРЫ ИЛЕУ КЕЗІНДЕГІ ХРОМ ҚОСПАЛАРЫНЫҢ РЕКУПЕРАЦИЯСЫ

Техн.ғыл.докт.	Қ.Бейсеуов
Физ-мат.ғыл.канд.	Е.Сырғалиев
Техн.ғыл.канд.	Ж.Керімқұл
	Е.Ж.Усенбеков
	К.К.Бейсеуова

Бұл мақалада илейтін хром қоспаларының рекуперациясының негізгі тәсілдеріне теориялық талдау жүргізілген. Ең қолайлы технология болып табылатын ол натрий гидроксид арқылы тұндыру екені көрсетілген. Ол технологиялардың қорлар сақтандыру тиімділіктерінің көрсеткіштері келтірілген.