

УДК 502.3:675.02

**РЕЦИРКУЛЯЦИЯ РАСТВОРОВ
ДУБЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА**

Докт.техн.наук	К.Бейсеуов
Канд.физ-мат.наук	Е.Сыргалиев
Канд.техн.наук	Ж.Керимкул
	Е.Ж.Усенбеков
	К.К.Бейсеуова

В работе описаны нетрадиционные технологии хромового дубления основанные на рециркуляции дубящих растворов.

Хромовое дубление на сегодняшний день является самым распространенным процессом превращения голя в кожу. Этот метод используется при выработке почти всех типов кожи, за исключением тех немногих, при выделке которых требуются специальные методы. Меняются лишь способы его осуществления, требующие достижения тех или иных дубящих эффектов. Дубящий эффект зависит от многих факторов технологического характера, а также химического строения самого дубителя, которые в сильной степени влияют на свойства конечного продукта - готовой кожи.

Сложившаяся технология не способствует эффективному использованию соединений хрома. Более 50% дубителя теряется со сточными водами и кожвенными отходами (стружка, обрезь). Хромовые соединения в значительных объемах попадают в природные водоемы и сельскохозяйственные угодья. Доказано, что соединения главных валентностей Cr^{3+} особенно, Cr^{6+} обладают острой токсичностью для некоторых живых организмов. Вследствие этого сброс сточных вод кожевенными и меховыми предприятиями без предварительной очистки запрещен.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) перед сбросом в природные водоемы составляет 0,2 мг/л, считая на Cr_2O_3 .

Как показывает опыт, предприятия не в состоянии обеспечить столь высокую степень очистки отработанных растворов, содержание хрома в которых может колебаться от 0,5 до 6,0 г/л, что приводит к значительным финансовым потерям в виде штрафов и удорожанию ко-

живенной продукции, а в отдельных случаях, по требованию экологических служб, предприятия вынуждены приостановить свою деятельность. Кроме того, соединения хрома осложняют очистку сточных вод от вредных веществ иной природы, так как прерывают жизнедеятельность аэробных бактерий.

Переход к экологически чистой технологии дубления осуществляется посредством:

1. Очистки отработанных растворов от хромовых соединений. Предпочтению очистки сточных вод другим возможным направлениям решения проблемы препятствует одно очень важное обстоятельство, а именно - проблема утилизации образующегося в больших объемах после очистки хромосодержащего шлама и отработавшего ила.
2. Сокращения потребления хромовых соединений путем повышения эффективности процесса дубления, рационального использования сырья. Технологии призваны повышать эффективность производственных процессов путем сокращения потребления и рационального использования материалов. Для этого предлагаются следующие материалы:
 - оптимизация технологического процесса;
 - частичная замена дубящих соединений хрома иными дубителями;
 - использование специальных средств;
 - производство нового типа полуфабриката, не содержащего хромовых соединений.
3. Рекуперации дубителя путем его выделения, регенерации и повторного использования или путем многократного употребления отработанных дубящих растворов.

Оптимизация предусматривает варьирование параметрами технологического процесса, использование основных законов химической науки и достижений смежных отраслей промышленности (новая аппаратура, способы воздействия на обрабатываемый материал).

Частичная замена дубящих соединений хрома органическими дубителями (альдегиды, таннины, синтаны), а также неорганическими (соединения циркония, титана, алюминия, кремния), которые не изменяют специфического характера хромовой кожи и ее качества.

Использование специальных средств предусматривает повышение выбираемости дубителя гольем путем введения в рабочий раствор труднорастворимых основных оксидов, алюмокремниевых соединений с целью постепенного повышения рН, основности.

Использование указанных технологических приемов, хотя приводит к сокращению потребления хромовых соединений, однако сопровождается появлением в отработанном растворе новых, не менее вредных для окружающей среды соединений. При этом очень часто увели-

чивается продолжительность процесса дубления, что требует дополнительного потребления электрической энергии на вращение аппарата.

Производство нового типа кожевенного полуфабриката, не содержащего хромовых соединений, следует признать наиболее эффективным направлением совершенствования кожевенного производства. Для стабилизации его свойств предлагается использовать малые количества минеральных и органических дубителей, обеспечивающих слабое дубящее действие, но при котором удастся придать полуфабрикату необходимые упруго-пластические свойства для удовлетворительного проведения операции строгания. На основное (хромовое) дубление в таком случае потребуется значительно меньшее количество дубителя (до 50%), чем на дубление традиционным способом вследствие уменьшения массы полуфабриката после его строгания. Эта технология имеет и другие преимущества:

- наиболее эффективное использование сырья и белковых отходов (стружка, обрезь), так как не содержат токсичного хрома;
- выход готовых кож по площади увеличивается до 10;
- отработанные хромовые растворы могут быть многократно, использованы без ослабления их дубящего действия.

Такой полуфабрикат может быть направлен на производство кож различных ассортиментов.

3. Рекуперация имеет целью вернуть неиспользованный дубитель в производство, тем самым сократить его потребление и, соответственно, снизить вредное влияние на окружающую среду.

Технология имеет в своем распоряжении два способа рекуперации:

- регенерация дубителя;
- рециркуляция отработанных дубящих растворов.

Регенерация проводится в специальных химических батареях, где путем воздействия щелочных реагентов происходит осаждение гидроксида хрома. Затем гидроксид хрома растворяется в расчетном количестве серной кислоты, корректируется основность сульфата хрома и полученный раствор добавляется при дублении следующей партии голя.

Рециркуляция предусматривает возвращение отработанного раствора на дубление следующей партии голя, приготовление пикеля.

При осуществлении того или иного способа рециркуляции оптимальные параметры процесса должны быть установлены экспериментальным путем [1].

Дубление имеет целью насыщение дермы определенным количеством дубителя и его фиксации активными группами коллагеновой структуры. Основными характеристиками удовлетворительного прохождения процесса является равномерное расположение дубителя в дерме и его возможно полная выбираемость из обрабатываемого раствора.

Еще до недавнего времени повторное использование отработанных растворов для дубления казалось невозможным. Считалось, что в ходе процесса кожей избирательно поглощаются комплексы вполне определенных физико-химических свойств и размеров. Комплексы, имеющие иные характеристики, остаются в отработанном растворе и их дубящее действие и адсорбционные свойства весьма и весьма слабые. Утверждалось даже, что они вообще не способны дубить.

С внедрением в практику хромового дубления прямой и многократной рециркуляции вновь оживились исследования дубящих систем, результаты которых позволяют трактовать иначе механизм взаимодействия основного сульфата хрома с пикелеванной кожей. А дубление концентрированными растворами вообще ставит под сомнение сложившуюся стройную теорию поведения хромовых комплексов в процессе дубления.

Установлено, что неудовлетворительная выбираемость дубителя из истощенного раствора есть следствием ослабления эффекта действия масс, а не накапливания к концу процесса инертных по отношению к коже комплексов основного сульфата хрома [2].

Дальнейшее развитие эта теория получила в работах [3].

Широкому распространению прямой и многократной рециркуляции препятствует устаревший, но укоренившийся взгляд кожевников на механизм действия основного сульфата хрома III с коллагеновой структурой кожи при классическом дублении однованным способом. Однако рециркуляция постепенно внедряется в практику. Научные публикации, дополненные экономическими расчетами, начинают привлекать внимание кожевников к этому, по нашему мнению, наиболее рациональному пути повышения эффективности производства и сокращению его воздействия на окружающую среду.

Научные исследования, проведенные указанными выше авторами в последнее время на современной аппаратуре по изучению свойств растворов основного сульфата хрома, позволяют объяснить получение стабильных результатов при дублении с прямой и многократной рециркуляцией, а, следовательно, и соответствующего качества кожи как продукта этого процесса. Результаты экспериментального изучения ионного состава рабочих растворов, ионной силы, плотности, табл. 1, 2, 3, хорошо иллюстрируют эту стабильность и явились аргументами при разработке теоретических основ для процессов, проводимых в замкнутом цикле.

Исследования показывают, что при использовании отработанных растворов не происходит запаздывания в дубящем действии. Последнее не ослабевает также от цикла к циклу /19/. Качественный состав растворов дубящих хромовых комплексов остается практически неизменным, о чем свидетельствует ионная сила, кривые гелехроматографии, спектрофотометрии и результаты ионообменного анализа [4,5].

Таблица 1
**Результаты физико-химического анализа растворов,
характеризующие производственный процесс хромового дубления
в режиме прямой и многократной рециркуляции**

Циклы	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ионная сила	Плотность, г/мл
1	0,983	0,406	0,241	1,176	1,064
2	0,883	0,259	0,280	1,131	1,057
3	0,891	0,237	0,298	1,160	1,060
4	0,804	0,121	0,324	1,110	1,061
5	0,787	0,099	0,325	1,093	1,060
6	0,696	0,110	0,314	1,031	1,054
7	0,748	0,079	0,332	1,077	1,058
8	0,713	0,087	0,321	1,042	1,053
9	0,683	0,079	0,331	1,043	1,054
10	0,778	0,127	0,330	1,112	1,056
11	0,861	0,127	0,336	1,166	1,058
12	0,857	0,099	0,349	1,176	1,060
13	0,804	0,084	0,323	1,090	1,058
14	0,787	0,121	0,312	1,078	1,057
15	0,791	0,107	0,306	1,061	1,055
16	0,774	0,079	0,305	1,036	1,055
17	0,778	0,056	0,314	1,045	1,056
18	0,800	0,073	0,309	1,054	1,055

Таблица 2
**Свойства полуфабриката и готовой кожи,
полученные при рециркуляции отработанных дубильных
растворов с сохранением «постоянной» концентрации хрома (III)**

№ цикла	Показатели					
	дубильного раствора		температура сваривания полуфабриката		готовой кожи	
	РН	Cr ₂ O ₃ , г/дм ₃	после дубления	после пролежки	выход по площ., %	Cr ₂ O ₃ , %
1	3,6	27	106	112	97	3,3
2	3,8	27	104	110	100	3,3
3	3,9	21	101	109	96	3,0
4	3,9	21	101	111	96	2,7
5	3,9	23	100	111	99	2,7
6	3,4	30	104	111	95	3,3
7	3,7	24	99	109	94	3,7
8	3,8	23	103	110	98	3,0
9	3,6	25	100	111	100	2,5
10	3,6	26	100	110	100	3,1
Ср.	3,7	25	102	110	98	3,1
коэф.вар. %	3,2	4,0	2,1	0,8	2,2	4,9

**Изменение ионного состава
комплексов хрома в дубильных растворах**

Цикл дубления	Доля комплексов, %			Относительная погрешность анализа, %
	катионных	анионных	неионных	
1	82,0	6,3	11,7	2,3
6	80,1	9,2	10,7	2,7
10	82,3	4,4	13,3	0,3
традиционное дубление (в конце процесса)	40	7	53	1,1

Литература

1. Бейсеуов К.Б., Альманбетов К.А. Методика хромового дубления для верха обуви с использованием ацетата натрия. // Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности, 1984, №5, с.109-112.
2. Смирнов В.И., Бинковски Р. Исследование модифицированного дубления. КОП, №4, 1990, с. 63-65.
3. Бейсеуов К.Б., Дильдабеков Д.С. Совершенствование хромового дубления при выработке кож для верха обуви.//КОП, 1985, №4, сс.23-26.
4. Franche H. Theorie und praxis hochauszehrender, Chromgerbuer fahren, Leder-Jchuhe-Lederwar, 1988, №4, p. 23
5. Бейсеуов К.Б. Новое в минеральном дублении в производстве кож. М.: Легпромбытиздат, 1993, 128 с.

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

**ИЛЕЙТІН ХРОМ ҚОСПАЛАРЫНЫҢ
ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ҚАЙТА АЙНАЛУЫ**

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

Бұл жұмыста илейтін ерітінділерінің қайта айналуына негізделген хромдық илеудің дәстүрлі емес технологиялар жүйелеп баяндалған.