

УДК 501.509.312

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ МИНЕРАЛЬНОГО ДУБЛЕНИЯ
КОЖ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ**

Канд. техн. наук
Доктор техн. наук

М.С.Сахиев
В.К.Бишимбаев

Хромсодержащие соединения, используемые в минеральном дублении кож обладают токсичными свойствами. Наблюдается значительный выброс хромовых соединений в окружающую среду в кожевенном производстве.

В статье приведены сведения о состоянии экологической проблемы минерального дубления кож и перспективные пути их решения, способствующие значительному уменьшению отрицательного действия кожевенного производства на окружающую среду.

Основным процессом кожевенного производства, определяющим качество и ассортимент выпускаемой продукции, является процесс дубления.

Дубящими свойствами обладают соединения хрома (III), циркония, титана, алюминия, железа (III) и др. Индивидуальные соединения элементов, кроме хрома (III), до настоящего времени не нашли применения в качестве дубителей ввиду нестабильности соединений в условиях дубления, обратимости их дубящего свойства.

Соединения хрома, особенно хрома (VI), из которых получают другие, обладают токсичными свойствами /1/. Кожевенная промышленность потребляет около 1/3 от общего количества хрома (40000 т в год), потребляемого химической промышленностью. Примерно 1/3 соединений хрома, потребляемых кожевенной промышленностью уходит с отработанными растворами, 1/6-с кожевенными отходами /2/. Нерациональный расход хромовых соединений, постоянное сокращение их запасов, возрастающие требования к охране окружающей среды заставляют разрабатывать новые хромсберегающие, более экологически чистые технологии дубления кожи /3/. К числу таких относится двухстадийное дубление, предусматривающее получение на первой стадии белого кожевенного полуфабриката с последующим дублением его соединениями хрома (III) /4/. Это дает возможность не только сократить расход хромовых дубителей, но и получить весьма ценные легко перерабатываемые бесхромовые коллагеносодержащие отходы.

Использование композиционных хромосодержащих дубителей в сочетании с сухим хромовым дубителем, при дублении кож из крупного рогатого скота, позволяет уменьшить общий расход хромовых соединений на 30%. При суммарном расходе сухого хромового дубителя и композиционного хромосодержащего дубителя от 3,1 до 3,8% от массы голя содержание Cr O в отработанном растворе находится в пределах 1,95 - 5г/дм³. С целью сокращения продолжительности жидкостных обработок, улучшения состояния окружающей среды (за счет резкого сокращения соединений хромов отработанных растворах) и повышения качества выпускаемой кожи был проведен ряд исследований, предусматривающих совмещенное обеззоливание и солевание с последующим выполнением в том же растворе маскированного алюмохромового дубления, подщелачивания и наполнения /5/.

Одним из путей уменьшения отрицательного воздействия на окружающую среду кожевенного производства является использование отработанных растворов дубильных процессов. Исследованиями /6/ показано, что при одновременном введении в раствор дубящих и маскирующих веществ при многократном дублении происходит образование гетерополиядерных комплексных дубителей и их маскирование, в результате чего не возникает опасность гидролиза дубящих веществ при высоком рН среды. Физико-химические и химические показатели готовой кожи, полученной при пятикратном использовании отработанных растворов, соответствовали требованиям, предъявляемым к кожах. Однако, по мере увеличения кратности использования отработанных растворов возрастает также содержание в них солей, что делает их не пригодным к дубильным процессам и приводит к необходимости вывода их из цикла, т.е. отводить их как сточные воды.

Известны также множества других путей совершенствования дубильного процесса, направленных на сокращение расхода соединений хрома и уменьшение содержания хрома в отработанном растворе. Однако, на сегодняшний день в кожевенно-меховом производстве кардинальное уменьшение отрицательного воздействия на окружающую среду не достигнуто. Поэтому, в целях улучшения санитарных условий труда, уменьшения или устранения отрицательного воздействия на окружающую среду кожевенного производства, а также, учитывая весь возрастающий дефицит хромовых соединений возникает необходимость частичной или полной замены хромовых соединений из дубительных составов. Все более привлекательным, с экологической и экономической точек зрения, представляется использование в качестве дубителей гетерополиядерные комплексные соединения (ГКС), содержащие ионы двух или более металлов. При определенных составах ГКС и технологических условиях нивелируется отрицательные свойства исходных индивидуальных соединений, появляется возможность значительно расширить ассортимент и качество кожи, т.к. в дубящем веществе содержатся ионы двух или более

металлов, каждый из которых придает коже определенные свойства. При этом также уменьшается отрицательное влияние производства на окружающую среду, т.к. в отработанных растворах значительно снижается содержание соединений хрома, обусловленное, во-первых, заменой части соединений хрома в ГКС на другие безвредные соединения, такие, как соединения алюминия, циркония, титана, железа и др., во-вторых, за счет полифункциональности взаимодействия ГКС с кожей происходит более полное поглощение дубящего вещества.

При промывке кож хромалюминиевого дубления потеря как хрома, так и алюминия уменьшается по сравнению с хромовым и алюминиевым несколько раз, что свидетельствует о большей фиксации дубящего вещества кожей /7/. Применение хромалюминиевых дубящих веществ позволяет сократить до 50% расход соединений хрома без снижения эффекта дубления /8/. Кожи, обработанные хромциркониевыми комплексами, обладают рядом преимуществ по сравнению с кожей хромового и циркониевого методов дубления. Кожи хромциркониевого метода характеризуется высокой термостойкостью (температура сваривания достигает 120°C), более полной структурой, повышенной износостойкостью, увеличивается объемный выход кожи и выход по площади, имеют меньшую усадку по толщине, большую толщину периферийных участков /9/. Высокая стабильность хромциркониевых комплексов, полифункциональность их взаимодействия в реакциях дубления обеспечивает поглощение кожей примерно 90% хрома, содержащегося в дубильных растворах. Хромтитановые дубящие вещества обеспечивают светлую окраску, большую наполняемость и плотность кожи /10/. Дубящее действие хромтитановых гетерополиядерных комплексных соединений несколько слабее, чем хромциркониевых.

Однако, низкая стоимость соединений титана, их высокая наполняющая способность обуславливает перспективность исследований по разработке способов обуславливает перспективность исследований по разработке способов получения и применяемых хромтитановых дубителей. Как и при применении хромалюминиевых, хромциркониевых гетерополиядерных комплексных соединений, применение хромтитановых дубителей позволит уменьшить расход соединений хрома в качестве дубителя и снизить отрицательное влияние на окружающую среду, вследствие уменьшения содержания соединений хрома в отработанных растворах. Железохромовые дубители обеспечивают удовлетворительные качества кожи при предварительном их хромировании /11/. Практически, методом железохромового дубления удовлетворительного качества получались только юфтевые кожи. Применение в дублении алюмоциркониевых, алюмотитановых, титанциркониевых, алюмоцирконийтитановых, железоциркониевых и других гетерополиядерных комплексных соединений, не содержащих

хром позволило бы значительно ослабить отрицательное влияние кожевенного производства на окружающую среду.

Однако, внедрение и производство хромсодержащих и не содержащих хром гетерополиядерных комплексных соединений в качестве дубящих веществ сопряжено с трудностями, обусловленным отсутствием сведений об условиях образования и выделение индивидуальных гетерополиядерных комплексов, их физико-химических свойствах.

Работами авторов [12-21] определены условия образования, составы, физико-химические свойства гетерополиядерных комплексных соединений хрома (III), алюминия, циркония, титана и железа (III). Использование полученных данных в кожевенном производстве позволит улучшить качество, расширить ассортимент кожи, а также коренным образом ослабить отрицательное влияние отрасли на окружающую среду за счет максимального снижения или устранения содержания соединений хрома в отработанных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вредные вещества в промышленности. Часть II. Неорганические и элементарноорганические соединения. - Л., Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1954. - С. 472 - 477.
2. Смирнов В.И. Альтернатива производству полуфабриката хромового дубления // Кожевенно-обувная промышленность. - 1997. - '3. - С. 39-42.
3. Тавруев В.С., Меньшиков Б.И., Макаров - Землянский Я.Я. Дубление белого кожевенного полуфабриката композиционными хромсодержащими дубителями // Кожевенно-обувная промышленность. - 1998. - г 2. - С. 21-22.
4. Пресняков О.В., Бабенкова И.А., Меньшиков Б.И. и др. Технология получения и переработки белого кожевенного полуфабриката // Экологический вестник. - М.: Рослегпром, 1994. - г 4. - С. 8-10.
5. Бейсеуов К., Досхожаев Д.Т., Сакиев А.М. Алюмохромовое дубление со сниженным расходом хрома, совмещенное с самоподщелачиванием и наполнением дермы // Известия вузов. Технология легкой промышленности. - 1991. - г 6. - С. 118 - 121.
6. Бейсеуов К., Новое в минеральном дублении кож. - М., Легпромбытиздат, 1993. - 128с.
7. Pestek I. Mogucnost smanjenja pottosnia kvoma kod kzomne stave // Koza i obuca. - 1983. - '2. - P. 34 - 39.
8. Мадиев У.К. Исследование дубящего действия соединений алюминия в сочетании с неорганическими дубящими веществами. Дисс. Доктора техн. наук. - М., 1980. - 326с.

9. Бабич И.Я., Колесникова Н.И., Метелкин А.Н. О некоторых свойствах хромциркониевых экстрактов // Кожевенно-обувная промышленность. - 1974. - г 4. - С. 24-26.
10. Романь А.С., Романенко О.В., Конопелькина Л.В. Исследование дубящих свойств хромтитановых экстрактов. Сообщение 2 // Известие вузов. Технология легкой промышленности. - 1974. - г 4. - С. 53 - 57.
11. Рязанов Б.А. Исследование основных солей окисного железа методами физико-химического анализа в связи с их применением для дубления кож. Дисс. Канд. Техн. наук.- М.: МТИЛП, 1951. - 182с.
12. Мадиев У.К., Жарлыкапова Р.Б., Сахиев М.С. и др. Об образовании алюмоциркониевых комплексов в водных растворах // Известия вузов. Технология легкой промышленности. - 1989. - г3. - С. 43 - 44.
13. Мадиев У.К., Жарлыкапова Р.Б., Сахиев М.С. и др. Изучение строения гетерополиядерных хромциркониевых комплексов методом ИК - спектроскопии // Известия вузов. Технология легкой промышленности. - 1991. - г 1. - С. 39 - 42.
14. Мадиев У.К., Жарлыкапова Р.Б., Сахиев М.С. и др. Изучение строения гетерополиядерных алюмохромовых комплексов методом ИК - спектроскопии // Известия вузов. Технология легкой промышленности. - 1991. - г 2. - С. 32 - 34.
15. Сахиев М.С., Сейтбекова Г.А., Мадиев У.К. и др. Растворимость в системе $Fe_2(SO_4)_3 - Cr_2(SO_4)_3 - H_2O$ при $25^\circ C$ // Механика и моделирование процессов технологии. - Ж., 1995. - г 2. - С. 186 - 188.
16. Сахиев М.С., Сабыралиева Ж.И., Мадиев У.К. Исследование растворимости в системе $TiOSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$ при $25^\circ C$ // Легкая промышленность Казахстана. - 1996. - г 3. - С. 21 - 22.
17. Сахиев М.С., Сейтбекова Г.А., $Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ жүйесіндегі $25^\circ C$ - дағы изотермиялық, ерігіштігін зерттеу //Жаршы «Бастау» ғылыми - баспа орталығы. - 1997. - № 7. - С. 29 - 36.
18. Мадиев У.К., Сейтбекова Г.А., Сахиев М.С. и др. Исследование изотермической растворимости дубящих веществ // Тауар, 1997. - № 1. С. 25 - 27.
19. Сахиев М.С., Сейтбекова Г.А., Мадиев У.К. и др. Растворимость в системе $Fe_2(SO_4)_2 - TiOSO_4 - H_2O$ при $25^\circ C$ // Механика и моделирование процессов технологии. - Ж., 1997. - г 1. - С. 104 - 106.
20. Сахиев М.С., Сабралиева Ж.И., Жарлыкапова Р.Б., Айтуленова К.Т. Титанил сульфаты - хром сульфаты - су жүйесіндегі гетерополиядролы комплексті қосылысының түзілуін зерттеу//Оңтүстік Қазақстан ғалымы мен білімі. - 1998.- №3. - . 38 - 40.
21. Сахиев М.С., Мадиев У.К., Молдабеков М.М., Сабралиева Ж.И. Исследование образования циркониево-титанового комплекса в водном

растворе при 25 °С // Наука и образование Южного Казахстана. - 1998. -
т 3. - С. 43 - 45.

Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати

Техн.ғыл.канд.
Техн.ғыл.докторы

М.С.Сахиев
У.Қ.Бишімбаев

Мақалада тері илеуде қолданылатын, қоршаған ортаға зиянды әсері бар, хром қосылыстарының көп мөлшерде шайынды сумен, былғары қалдықтармен кететіні туралы деректер келтірілген. Қоршаған ортаға былғары технологиясының зиянды әсерін азайту немесе жою жолдарының тиімді бағыттары көрсетілген.