

К.У. Тогузбаев

Эффективное использование отработанных растворов при комплексном минеральном дублении (КМД)

(Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана)

Экспериментальным путем установлено, что все отработанные растворы комплексного минерального дубителя можно повторно использовать. Наиболее эффективно использование отработанных растворов после пикелевания-дубления, проведенного с добавлением органических маскирующих добавок.

Показано, что многократное использование отработанных растворов комплексного минерального дубителя не влияет отрицательно на качество кожи. Показатели химического анализа и физико-механических испытаний соответствуют нормам государственного стандарта.

Использование отработанных растворов хромового дубителя имеет большое значение, поскольку в них после проведения дубления остается большое количество основных дубящих хромовых солей, которые можно повторно использовать для обработки кож.

Проблема полной отработки дубителя при хромовом дублении (до санитарно допустимых норм) пока в полной мере не решена. Известные технологические приемы, используемые с этой целью, не всегда себя оправдывают. Увеличенный расход, например, карбоната или бикарбоната натрия приводит к чрезмерному повышению основности хромовых комплексов и, как правило, к огрубению лицевой поверхности. При этом часть солей может выпасть в осадок. Подогревание отработанных растворов хромового дубителя путем добавления в хромовой раствор горячей воды ведет к дополнительному расходу воды и увеличению сточных вод [1].

Другим решением этой проблемы являются рациональные методы использования отработанных растворов хромового дубителя: осаждение, регенерирование хромовых солей и затем их повторное использование. Однако, это возможно только на крупных предприятиях, так как установки для регенерации хрома являются очень дорогостоящим. Можно также повторно использовать рабочие растворы. Такой метод приемлем для заводов любой мощности, особенно для небольших с маломощными очистными сооружениями. В литературе указываются различные способы повышения концентрации хромовых солей в их растворах: упаривание или фильтрация на ультрафильтрационных установках с полимерными мембранами. Однако это способы не получили широкого распространения [2].

Результаты экспериментальных исследований показали, что все отработанные растворы КМД можно повторно использовать. Более эффективно использование отработанных растворов после пикелевания-дубления, проведенного с добавлением органических маскирующих добавок.

При чисто хромовом дублении хромовые комплексы в конце дубления (в том числе и в отработанных растворах) имеют четко карбонатный характер. Такие комплексы со временем существенно отличаются от своих первоначальных состава и свойств. Они имеют высокую основность, подвержены процессам старения (олификации и др.), что снижает эффективность их повторного применения.

Другой эффект наблюдается при введении некоторых органических кислот или их солей в пикельную или дубильную ванну, в результате чего образуются маскированные комплексы. Такие комплексы, несмотря на высокую основность, агрегативно более устойчивы и не выпадают в осадок, что делает возможным использование отработанных растворов хромового дубителя для приготовления пикельной жидкости.

При низком значении рН пикельной жидкости эти комплексы, подчиняясь общим закономерностям дубления, обладают высокой степенью диффузии в тонкую структуру коллагена. Как установлено, к концу пикелевания в отработанном хромовом растворе концентрация хромовых солей практически равна нулю.

Таким образом, можно утверждать, что хромовые соли, оставшиеся в ванне после дубления предыдущей партии, полностью отрабатываются при пикелевании последующей партии. Механизм маскирующего действия заключается в том, что после введения маскирующих добавок в основной сульфат хрома изменяется рН раствора: анионы координируются во внутренней сфере комплекса, замещая аква- или ацидогруппы, повышается устойчивость маскиро-

ванных хромовых комплексов к подщелачиванию, связь между координируемыми лигандами и комплексообразователями упрочняется и происходит укрупнение комплексов хрома. Количество анионов, координируемых при постоянной температуре, зависит от их сродства к иону-комплексообразователю и от избытка соответствующих анионов в растворе. Взаимодействие маскированных дубящих соединений с коллагенами дермы объясняется закономерностями трансвлияния.

Для подтверждения возможности использования отработанного раствора, комплексного минерального дубителя (КМД) на основе дубящих солей алюминия, титана и хрома, маскированного ацетатом натрия в полупроизводственных условиях, был проведен эксперимент который состоял в определении результатов из пятикратного использования последовательно отработанных растворов КМД для приготовления пикельного раствора. Всего было выработано 5 партий эластичных кож КМД.

Обработку двойного голя проводили по нижеприведенной схеме (расход материалов дан в пересчете на массу двойного голя).

Пикелевание - при ж.к = 0,8 и расходе хлорида натрия 6% формиата натрия (только для контрольных партий кож) 0,6% уксуснокислого натрия (только для опытных партий) 0,7%, серной кислоты 100%-ной 0,8% в течение 2ч.

Дубление проводили в отработанной пикельной жидкости. Расход хромового дубителя (основностью 40%) 0,8% в пересчете на Cr_2O_3 в виде стандартного хромового дубителя и 0,3-0,4% Cr_2O_3 - содержание в пикельной жидкости, полученной из отработанного раствора хромового дубителя). Через 3-4 ч после введения всего дубителя проверяли прокрас полуфабриката солями хрома, при достижении которого повышали основность раствора карбонатом натрия (расход 0,3%) в три приема с интервалом 30 мин. Через 3 часа после введения последней порции раствора карбоната натрия определяли продубленность кож.

Дальнейшую обработку, в том числе додубливание строганных кож, проводили по действующей технологии.

Для контрольных партий готовили свежий пикельный раствор. Для приготовления первого опытного пикельного раствора использовали отработанные растворы хромового дубителя от рядовой производственной партии (концентрация Cr_2O_3 3,6 г/л). Содержание хлорида натрия, а затем кислоты доводили до нормы. Вместо формиата натрия применяли сухую смесь уксуснокислого натрия. После проверки качества пикелевания дозировали хромовый дубитель. Для приготовления второго опытного пикельного раствора использовали растворы хромового дубителя от первой опытной партии, для приготовления третьего опытного пикельного раствора - отработанные растворы хромового дубителя от второй опытной партии и т.д. до пяти партий включительно.

Расход оксида хрома устанавливали в зависимости от содержания Cr_2O_3 в отработанных растворах предыдущей партии, т.е. на 0,3-0,4% меньше, чем по действующей на заводе методике. Однако начальная и конечная концентрации Cr_2O_3 в таких растворах оставались постоянными и соответствовали методике, так как остающиеся неотработанными хромовые соли (3-4 г/л) выполняли роль переходящего остатка.

Результаты исследований пикельного и дубильного растворов приведены в таблице 1.

Из приведенных в таблице данных видно, что результаты опытов стабильные, значительных отклонений от средних результатов нет. Содержание оксида хрома в полуфабрикате 3,9-4,7%.

Строганный полуфабрикат додубливали хромсинтанной смесью (расход Cr_2O_3 1%, синтетического дубителя №2 3% в пересчете на дубящие). Применение полидисперсных маскированных комплексов способствует повышению содержания хромового дубителя в коже, улучшает распределение его по слоям. При использовании хромсинтанной смеси происходит практически полная отработка как хромового, так и синтетического дубителя.

Проведенный эксперимент позволяет положительно оценить возможность повторного использования отработанных растворов КМД дубителя с применением маскирующих добавок. Повторное использование отработанных растворов КМД позволяет снизить общий расход ок-

Таблица 1

Показатель	Экспериментальная партия				
	1	2	3	4	5
Содержание кислоты в отработанном пикельном растворе, г/л	0,8	1,1	0,7	1,2	0,8
Содержание Cr_2O_3 в растворе хромового дубителя перед повышением основности, г/л (при достижении прокраса полуфабриката)	4,5	4,2	4,5	4,2	4,5
	4,9	9	5,7	8	6
Содержание Cr_2O_3 в отработанном растворе хромового дубителя, г/л	3,2	3,1	3,6	3,2	3,3
	6,8	6,3	3	4	3,6
Содержание Cr_2O_3 в полуфабрикате, %	4	4,1	4,6	4	4,2
	4,6	4,6	3,9	4,7	3,9

сида хрома на 0,3-0,4% против нормы. При этом экономятся вода, хлорид натрия. Установлено также, что многократное использование отработанных растворов КМД дубителя не влияет отрицательно на качество кожи. Показатели химического анализа и физико-механических испытаний также соответствовали нормам стандарта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1.Страхов И.П. Химия дубящих веществ и процессов дубления. М.:Наука, 1998. - 346 с.
- 2.Тогузбаев К.У. Комбинированное дубление кожи для верха обуви с применением сульфатоцирконата натрия. Кожевенно-обувная промышленность. Реф.сб.К.1999. -№6. - С. 23-25.

Тогузбаев К.У.

Комплексті минералды илеу процесінде пайдаланылған ерітінділерді тиімді қолдану

Комплексті минералды илеу процесінде пайдаланылған ерітінділерді қайта қолдануға болатынын экспериментальді жолмен анықталды. Органикалық қосындыларды қосу арқылы жүргізілген, пикелдеу және илеу процестерінен кейін қалған ерітінділерді қолдану тиімдірек болады. Комплексті минералды илеу процесінде пайдаланылған ерітінділерді көп рет қолдану терінің сапасына теріс әсер етпейтіндігі көрсетілген. Химиялық анализ және физико-механикалық сынаулардың көрсеткіштері мемлекеттік стандарттың нормаларына сай келеді.

Toguzbaev K.U.

Effective utilisation of the fulfilled solutions at complex mineral tanneries

It is experimentally established that all fulfilled solutions complex mineral tanning matter can be reused. Most an effective utilisation of the fulfilled solutions after taw, spent with addition of organic masking additives.

It is shown that repeated use of the fulfilled solutions complex mineral tanning matter does not influence negatively quality of a skin. Indicators of the chemical analysis and physicochemical tests correspond to norms of state standard.

*Поступила в редакцию 12.05.10
Рекомендована к печати 29.05.10*