

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 675

О СПОСОБАХ РАЗРУШЕНИЯ ЗОЛЕЙ В ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРАХ ХРОМОВОГО ДУБЛЕНИЯ

Е.М. Гюльханданьян¹, В.П. Панов², В.М. Никольский³,
Е.С. Логинова³

¹Московский государственный университет технологий и управления
им. К.Г. Разумовского, филиал МГУТУ в г.Твери

Кафедра гуманитарные, экономические и естественно – научные дисциплины

²Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

Кафедра инженерная химия и промышленная экология

³Тверской государственный университет

Кафедра неорганическая и аналитическая химия

Предложено строение мицелл – взвешенных частиц отработанного раствора хрома (Ш) после получения продубленного полуфабриката. Исследованы способы и подобраны условия выделения взвешенных частиц из раствора либо за счёт связывания потенциалопределяющих ионов в результате окислительно-восстановительной реакции, либо в результате протекания ионной реакции обмена.

Ключевые слова: *отработанный раствор хрома (Ш), мицеллы, связывание потенциалопределяющих ионов.*

Физико-химические аспекты процесса дубления кож с рассмотрением механизма взаимодействия растворов сульфатов металлов с аминокислотами и желатином были рассмотрены нами в статье [1]. В настоящей работе рассматривается вопрос очистки отработанного раствора дубления путем осаждения взвешенных частиц из либо за счёт связывания потенциалопределяющих ионов в результате окислительно-восстановительной реакции либо в результате протекания ионной реакции обмена.

Отработанные дубильные растворы загрязнены, как показал метод хромато-масс-спектрометрии [2], органическими нерастворимыми в воде примесями, такими, как додекан, тетрадекан, гексадекан (цетан) и твёрдыми жирами. В растворе кроме этого содержится большое количество медленно оседающей взвеси, состоящей из веществ (микрочастиц полипептида), вымываемых во время дубления и предшествующих ему процессов из обрабатываемых шкур в результате механического воздействия при вращении барабана, а также частичного гидролиза цепей биополимера. Стоки после дубления шкур, особенно свиных, являются наиболее загрязнёнными из-за большого содержания жира. ХПК таких золей достигает 8000 – 10000 мг/дм³.

Для рециркуляции хромового дубителя без осаждения гидроксида хрома из растворов желательного довести содержание взвешенных веществ до уровня $50 - 60 \text{ мг/дм}^3$ и растворенных органических примесей до величины ХПК $600-1000 \text{ мг О/дм}^3$. При достижении таких уровней загрязнения регенерированных растворов дубителя их можно повторно использовать без снижения качества конечной продукции – кожи [3].

В коллоидном растворе, каким является жидкая фаза отработанного дубителя, формируются мицеллы, гранулы которых несут заряд, предотвращающий слипание частиц, тем самым обеспечивая высокую кинетическую и агрегативную устойчивость взвешенных частиц при длительном хранении [4; 5].

Микрочастицы полипептида являются агрегатом, состоящим из m числа молекул полипептида. Агрегат в результате избирательной адсорбции ионов H^+ в кислой среде приобретает заряд. Ионы H^+ , адсорбируясь в некотором количестве n , сообщают ему положительный заряд – это потенциалопределяющие ионы. Агрегат и потенциалопределяющие ионы образуют ядро мицеллы. К заряженной поверхности ядра вследствие электростатического воздействия притягиваются противоположно заряженные ионы стабилизатора – анионы SO_4^{2-} , называемые противоионами. Это так называемые «связанные» или «неподвижные» противоионы. Потенциалопределяющие ионы и «связанные» противоионы образуют адсорбционный слой. Агрегат вместе с адсорбционным слоем называют гранулой. Гранула имеет заряд, знак которого определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов.

Оставшиеся противоионы (не вошедшие в адсорбционный слой), необходимые для компенсации заряда, испытывают электростатическое притяжение со стороны гранулы и благодаря силам диффузии располагаются вокруг гранулы более рыхло, диффузно. Эти противоионы вместе со своими гидратными оболочками образуют диффузный слой и называются «подвижными» или «свободными» противоионами. Гранула вместе с диффузным слоем образует мицеллу.

Таким образом, твёрдую фазу составляет агрегат и потенциалопределяющие ионы, а все противоионы (связанные и свободные) находятся в жидкой фазе. Граница между твёрдой и жидкой фазами называется межфазной границей. Граница между гранулой и диффузным слоем называется границей скольжения; по этой условной границе происходит перемещение в электрическом поле гранулы (дисперсной фазы) и противоионов диффузного слоя (дисперсионной среды) к противоположно заряженным электродам.

В мицелле на границе раздела фаз имеется двойной электрический слой (ДЭС), который состоит из потенциалопределяющих ионов и такого же количества противоположно заряженных ионов – противоионов. Расположение противоионов определяется двумя факторами:

1) тепловым движением, приводящим к равномерному распределению ионов;

2) стремлением сил электростатического притяжения удерживать противоионы вблизи поверхности раздела фаз.

В результате действия этих тенденций устанавливается диффузионное распределение противоионов с уменьшающейся концентрацией по мере их удаления от границы раздела фаз. На границе раздела различают два потенциала: межфазный или электротермодинамический E и электрокинетический или ζ - потенциал (дзета-потенциал).

Величина межфазного электротермодинамического потенциала зависит от природы вещества, входящего в состав ядра, и от заряда и концентрации потенциалопределяющих ионов.

Величина электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) зависит:

1) от толщины диффузного слоя: чем он меньше, тем меньше ζ - потенциал. Толщина диффузного слоя в свою очередь зависит от концентрации противоионов и их заряда. Чем выше их концентрация и больше заряд, тем больше противоионов будет находиться в адсорбционном слое и меньше в диффузном, что уменьшает ζ -потенциал;

2) от температуры, т.к. её повышение влечет за собой расширение диффузного слоя за счёт того, что часть противоионов переходит из плотного слоя в диффузный, что приводит к увеличению ζ потенциала. Однако при очень высоких температурах начинается десорбция потенциалопределяющих ионов, приводящая к снижению электротермодинамического потенциала и его составляющей, т.е. ζ - потенциала.

Согласно химической (адсорбционной) теории Фрейндлиха коагуляция происходит под действием электролита, который химически взаимодействует с потенциалопределяющими ионами – H^+ , связывая их в прочное соединение. По этой причине величина межфазного потенциала падает, число противоионов, необходимых для компенсации заряда ядер, также уменьшается, а следовательно, уменьшаются и гидратные оболочки вокруг ионов, что приводит к слипанию частиц, т.е. к коагуляции. Кроме того, снижение величины межфазного потенциала влечёт за собой и уменьшение ζ - потенциала, т.е. уменьшение заряда частиц, что приводит к падению устойчивости системы и началу коагуляции.

Согласно физической теории коагуляции ДЛФО (Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау, Э.Фервей, Дж.Т. Овербек) слипание частиц наступает под действием электролита, который химически не взаимодействует с потенциалопределяющими ионами и не изменяет заряд ядра. В этом случае коагулирующее действие проявляют те ионы добавленного электролита, которые являются противоионами для данных мицелл.

Повышение концентрации электролита приводит к уменьшению диффузного слоя. Межфазный потенциал при этом остаётся неизмен-

ным, однако происходит уменьшение ζ -потенциала за счёт сжатия диффузного слоя и может наступить такое состояние, при котором диффузный слой совсем исчезнет и гранула станет электронейтральной, т.е. она будет находиться в изоэлектрическом состоянии, способствующем коагуляции коллоидных частиц.

Однако дополнительное увеличение концентрации противоионов – анионов крайне нежелательно из-за того, что раствор дубителя, освобождённый от взвешенных частиц, после регенерации необходимо вернуть на стадию дубления.

В этой связи более привлекательным является метод дезактивации потенциалопределяющих ионов H^+ либо путём связывания в слабый электролит H_2O при введении в систему пероксида водорода при нагревании за счёт протекания окислительно-восстановительной реакции [6], либо за счёт ионной реакции обмена потенциалопределяющих ионов противоположно заряженных золь (например, активной кремниевой кислоты) [7].

Введение H_2O_2 в отработанный раствор дубителя и нагревание этого раствора до температуры 50 - 70°C с целью уменьшения ХПК отработанных растворов за счёт протекания окислительно-восстановительных реакций (ОВР) $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2 H_2O$, при $pH < 7$ вызывает связывание потенциалопределяющих ионов H^+ , разрушение мицеллы и расслоение отработанного коллоидного раствора на три фазы: твёрдую (частицы дермы), жидкую (раствор дубителя) и всплывающие частицы жира со смесью предельных углеводов.

Анализ состава отработанных систем после дубления овчины, козлины и шкур КРС (крупного рогатого скота) до обработки приведен в табл. 1.

Удаление взвешенных частиц осуществлялось добавлением в отработанные системы 1 и 3 (табл. 1) различного количества H_2O_2 . После нагревания растворов до 70°C в течение 30 минут, последующих охлаждения до комнатной температуры и фильтрации были определены значения ХПК, pH и ЭДС (табл. 2).

В ходе исследований установлено, что при введении в отработанный раствор дубителя H_2O_2 более 3 г/дм³ и нагревании его до 50-70°C наблюдается достаточно быстрое образование укрупнённых частиц, которые хорошо отфильтровываются от раствора в отличие от исходного раствора отработанного дубителя.

Во всех случаях вне зависимости от температуры обработки раствора за 80 – 90 минут достигается одинаковая степень осветления раствора. В этой связи для удаления взвешенных частиц достаточно нагревать раствор до 60 – 70°C с введением H_2O_2 при перемешивании с последующим отстаиванием или фильтрацией систем. Фильтрат после удаления взвешенных частиц необходимо отправлять на дальнейшую обработку для достижения остаточной величины ХПК менее 1000 мг/дм³.

Таблица 1

Характеристика состава отработанных растворов дубителя

№	Вид сырья	Cr ₂ O ₃ , г/дм ³	ХПК, мг О/ дм ³	Взвешенные частицы, мг/дм ³
1	Овчина	4,75	10 042	3 600
2	Овчина	5,60	8 506	2 850
3	Козлина	3,90	8 621	1 950
4	Козлина	7,25	10 022	3 200
5	КРС	4,75	6 816	1 700
6	КРС	8,40	6 240	1 400

Таблица 2

Показатели отработанных растворов дубителя после удаления из них взвешенных частиц при нагревании

№	Доза H ₂ O ₂ , г/дм ³	ХПК, мг О/ дм ³	pH	ЭДС, мВ	Раствор после фильтрации
1	0,00	10 042	3,13	335	мутный
2	2,00	7 392	3,10	460	мутный
3	3,00	7 123	2,95	465	прозрачный
1	0,00	8 621	3,18	381	мутный
2	2,00	6 741	3,11	479	мутный
3	3,00	6 720	2,98	486	прозрачный

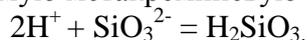
Не менее перспективным способом удаления взвешенных частиц является способ связывания потенциалопределяющих ионов H⁺ с помощью активной кремниевой кислоты (АК).

Кремниевые кислоты – соединения диоксида кремния с водой, очень слабые нерастворимые кислоты (слабее угольной кислоты) [8]. Соотношение диоксида кремния и воды в кислотах различно, общая формула – nSiO₂·mH₂O, кислоты легко переходят друг в друга. В водных растворах доказано существование ортокремниевой – H₄SiO₄, пирокремниевой – H₆Si₂O₇, метакремниевой – H₂SiO₃ и дикремниевой – H₂Si₂O₅ кислот.

При определённых значениях pH раствор метакремниевой кислоты является коллоидным раствором или золей кремниевой кислоты с агрегативной устойчивой системой [9]. Агрегат, состоящий из молекул SiO₂, адсорбирует потенциалопределяющие ионы – SiO₃²⁻, образующие ядро мицеллы, её твёрдую фазу. «Связанные» противоионы H⁺ с потенциалопределяющими ионами формируют адсорбционный слой мицеллы, который с агрегатом образует отрицательно заряженную гранулу. Вокруг гранулы диффузно расположены «свободные» противоионы H⁺, которые вместе с гранулой образуют мицеллу.

Смешивание двух противоположно заряженных зелей, отработанного раствора дубителя и золя метакремниевой кислоты, приводит к свя-

зыванию потенциалоопределяющих ионов (H^+ – отработанный раствор дубителя и SiO_3^{2-} – золь кремниевой кислоты), принадлежащих различным золям, в нерастворимую метакремниевую кислоту:



В результате исчезновения ДЭС в золях происходит коагуляция и седиментация частиц твёрдой фазы.

Активная кремниевая кислота относится к анионным флокулянтам. Получение её целесообразно осуществлять непосредственно на производстве по мере необходимости из жидкого стекла (водный раствор силиката натрия – Na_2SiO_3) при действии на раствор неорганической кислоты, например серной. В этой связи АК является достаточно дешёвым и доступным флокулянтом.

При исследовании процесса выделения взвешенных частиц из отработанных растворов хромового дубления изучено влияние соотношения флокулянта и массы взвешенных частиц, температуры и продолжительности обработки на показатели процесса.

Согласно экспериментальным данным для выделения взвешенных частиц достаточно использовать золь кремниевой кислоты в соотношении 1:30 при перемешивании в течение 5 минут при $50^\circ C$.

Введение в систему активной кремниевой кислоты способствует незначительному уменьшению величины ХПК (на 4–9%) отработанного дубильного раствора, содержащего хром (III), за счёт удаления взвешенных частиц.

При введении АК в дозах 1:30 в отработанный дубильный раствор состава $Cr(III) - 2,75 \text{ г/дм}^3$, ХПК – 5120 мг О/дм^3 , взвешенные частицы – 2500 мг/дм^3 , $pH = 3,55$, при температуре $45^\circ C$ и времени перемешивания 5 минут образуется осадок, достаточно интенсивно оседающий при охлаждении до температур $30-35^\circ C$. При температурах $25-30^\circ C$ скорость осаждения взвешенных частиц составляет $15,5 \text{ мм/мин}$ и через 5-10 минут степень осветления достигает 90%. Объем неуплотненного осадка составляет около 10% от объема исходного отработанного раствора. После суточного выдерживания осадок уплотняется и его объем уменьшается до 7% от исходного объема раствора.

При дублении 1000 кг голья с ЖК 0,6 остаётся на регенерацию примерно 360 дм^3 хромсодержащего раствора с содержанием взвешенных частиц около 2500 мг/дм^3 или 900 г во всём объёме раствора. Для осветления раствора необходимо добавить всего 1 дм^3 свежеприготовленного золя кремниевой кислоты (при соотношении 1:30). Необходимо также отметить невысокую стоимость АК по сравнению с другими флокулянтами, что немаловажно в условиях рыночного производства.

Таким образом, предложены оригинальные и доступные на любом кожевенном предприятии способы разрушения ДЭС мицеллы золя хромсодержащего раствора и коагуляции взвешенных частиц либо за счёт связывания потенциалоопределяющих ионов в результате ОВР, ли-

бо в результате протекания ионной реакции обмена с образованием нерастворимой метакремниевой кислоты.

Список литературы

1. Гюльханданьян Е.М., Никольский В.М., Панов В.П. О механизмах взаимодействия ионов металлов-кофакторов с аминокислотами и полипептидными волокнами при получении продубленного полуфабриката // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. № 16. С. 27–32.
2. Панов В.П., Шабашов В.Ю., Волкова А.П. Исследование состава органических примесей отработанных дубильных растворов кожевенного производства и его изменения при окислительной деструкции // Изв. вузов. Технология лёгкой промышленности. 2009. - № 2. С.76 – 78.
3. Dix J.P. The benefits of using polymers in wet processing. // World Leather. 1998. V. 11, № 5.-Р. 49 -50, 53 – 54, 56 – 57.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд.2-е, перераб. и доп. М.: Химия. 1975. 512 с.
5. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. Изд. 3-е, доп. и исправл., М: Агар. 2001. 320 с.
6. Панов В.П. Способ регенерации отработанных растворов хромового дубления./ Е.М. Гюльханданьян // Патент РФ №2 230 794 от 20.06.2004.
7. Панов В.П., Гюльханданьян Е.М., Шабашов В.Ю. Способ регенерации отработанных растворов хромового дубления. // Патент РФ №2 404 259 от 20.11.2010.
8. Ахметов Н.С.Общая и неорганическая химия. М.: Высш. школа. 1981. 679 с.
9. Патент ЕРО № 0 474 936. Способ извлечения соединений хрома с помощью ионообменных смол. Оpubл. 18.03.1992.

ABOUT WAYS OF DESTRUCTION FILL IN IN THE FULFILLED SOLUTIONS OF THE CHROMIC TANNING

Е.М. Gûl'handan'ân¹, V.P. Panov², V.M. Nikolskiy³, E.S. Loginova³

¹Moscow State University of Technologies and Management
named after K.G. Razumovskiy branch in Tver

²Saint-Petersburg State University of Technology and Design

³Tver State University

The structure of micelles - the weighed particles of the fulfilled solution of chrome (III) after receiving a tanned semi-finished product is offered. Ways are investigated and conditions of allocation of the weighed particles from solution or due to binding of the potential-determined ions as a result of oxidation-

reduction reaction, or as a result of course of ionic reaction of an exchange are picked up.

Keywords: *the fulfilled solution of chrome (III), micelle, binding of the potential-determined ions.*

Об авторах:

ГЮЛЬХАНДАНЬЯН Елена Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры гуманитарные, экономические и естественно – научные дисциплины, Московского государственного университета технологий и управления им.К.Г. Разумовского, филиал в г. Твери, e-mail: elena-gyul@yandex.ru

ПАНОВ Виктор Петрович – доктор технических наук, зав. кафедры инженерная химия и промышленная экология, Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна, e-mail: panov@sutd.ru.

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – доктор химических наук, профессор.кафедры неорганическая и аналитическая химия, Тверского государственного университета, e-mail: p000797@tversu.ru

ЛОГИНОВА Евгения Сергеевна – аспирант кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, , e-mail: jeniaver@inbox.ru