

На правах рукописи

Шабашов Вячеслав Юрьевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ХРОМОВОГО
ДУБИТЕЛЯ В ТЕХНОЛОГИИ КОЖИ**

Специальность: 03.02.08 – Экология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна” на кафедре инженерной химии и промышленной экологии.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Панов Виктор Петрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Буринский Станислав Васильевич

кандидат химических наук
Клюев Сергей Анатольевич

Ведущая организация: "Северо-Западный государственный заочный политехнический университет"

Защита состоится «28» декабря 2010 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.03 в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Санкт-Петербургском государственном университете технологии и дизайна” по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18. в аудитории № 241

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Автореферат размещен на сайте СПГУТД: [http:// www.sutd.ru](http://www.sutd.ru)

Автореферат разослан «26» ноября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Е.С. Сашина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сточные воды кожевенных предприятий характеризуются высоким содержанием взвешенных веществ, жиров, белков, примесей реагентов, используемых в технологии кожи. Одной из самых ресурсоемких стадий кожевенного производства является дубление. До сих пор во всем мире в качестве дубителя используются токсичные соединения хрома (Ш), так как это обеспечивает получение кож с высокими потребительскими свойствами. Отработанные растворы хромового дубления содержат значительные количества хрома, взвешенных веществ, растворенных органических соединений, хлоридов и других компонентов, что предопределяет необходимость изыскания эффективных методов, предотвращающих сброс хрома с техногенными отходами производства. Применяемые до настоящего времени методы регенерации отработанных растворов хромового дубления (прямая рециркуляция, содово-известковый метод осаждения хрома в виде гидроксидов, мембранное разделение) требуют существенных затрат реагентов, энергии или малоэффективны.

Использование в промышленности метода регенерации хромового дубителя путем осаждения гидроксида хрома при нейтрализации отработанных дубильных растворов щелочными реагентами сдерживается очень малыми скоростями осаждения гидроксидов, загрязненностью другими компонентами, что приводит к снижению качества продукции при рециркуляции выделенных гидроксидов хрома после их растворения серной кислотой на стадию дубления голя. Весьма перспективно использование методов рециркуляции хромового дубителя, основанные на новых принципах организации процесса, а именно на деструкции органических примесей отработанных растворов без осаждения гидроксидов хрома. Один из способов – минерализация органических примесей отработанных растворов фотохимическим методом с использованием в качестве окислителя – пероксида водорода. Для применения этого способа необходимо изыскание технических приемов выделения взвешенных веществ из растворов без изменения pH. Вместе с тем необходимо отметить значительные энергетические затраты при использовании фотохимических методов. В целом для решения проблемы ресурсосбережения и сокращения сброса хрома в окружающую среду при производстве кожи остается актуальным изыскание эффективных технологических решений по рецирку хромового дубителя. Поиск методов регенерации дубителя невозможен без знания состава отработанных дубильных растворов, в том числе компонентного состава органических загрязнителей системы.

Цель и задачи работы. Целью данной работы является разработка эффективного метода снижения сброса хрома в окружающую среду путем регенерации хромового дубителя отработанных растворов. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование компонентного состава отработанных растворов хромового дубления, в частности органических загрязнителей;
- изыскание эффективного метода выделения взвешенных веществ из отработанных растворов без изменения рН;
- изучение процесса деструкции растворенных органических примесей растворов при введении пероксида водорода и Fe(II) при различных физико-химических условиях, механизма деструкции примесей;
- разработка технологических рекомендаций по сокращению сброса хромовых соединений в окружающую среду.

Научная новизна заключается в следующем:

- исследован компонентный состав отработанных растворов, установлено наличие в растворах более 30 органических веществ: наряду с белковыми остатками голья, аминокислотами в растворах обнаружено присутствие фенолов, жирных кислот, углеводов и др.;
- впервые показана возможность выделения взвешенных веществ из кислых растворов без изменения рН при введении неорганического флокулянта – активной кремниевой кислоты при температурах 40-60 °С, охарактеризованы глубина и кинетика осветления растворов;
- исследовано влияние физико-химических факторов (температура, дозы H₂O₂ и Fe²⁺, продолжительности обработки) на кинетику и полноту деструкции органических примесей отработанных дубильных растворов при повышенных температурах с использованием реактива Фентона без осаждения соединений хрома, обсужден механизм процесса.

Практическая значимость работы. На основе результатов исследования предложено техническое решение по рециркуляции хромового дубителя из отработанных растворов с предварительным выделением взвешенных веществ с использованием флокулянта без изменения рН и деструкции органических примесей до остаточного ХПК, приемлемого для стадии дубления голья при производстве кожи. Предложенное решение позволяет вернуть на стадию дубления более 90 % хромового дубителя без его выделения из растворов и сократить в разы сброс хрома в окружающую среду. Ориентировочная технико-экономическая оценка способа показала экономическую эффективность метода. Новизна разработанного способа подтверждена патентом на "Способ регенерации отработанных растворов хромового дубления" № 2404259, опубл. 20.11.2010.

Апробация работы. Результаты исследований были доложены на межвузовской научно-технической конференции "Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности" ("Дни науки") СПбГУТД, 2007, 2010, Санкт-Петербург; на конференции студентов и молодых ученых "Современные экологические проблемы и их решение: взгляд молодежи", ПИЯФ РАН, 2008, Санкт-Петербург; на девятой международной научно-практической конференции

“Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности”, 2010, Санкт-Петербург.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 3 статьи, 4 тезисов конференций, положительное решение по заявке на патент.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (119 наименований). Работа изложена на 127 страницах, включает 24 рисунка, 10 таблиц.

Работа выполнена в рамках гранта № 5847 "Разработка теоретических основ и методов энергохимической трансформации токсичных загрязнений выбросов и сбросов", выполняемого по заданию Рособразования по Аналитической ведомственной целевой программе "Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)".

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Литературный обзор. В первой главе рассмотрены современные экологические проблемы, на основных стадиях производства кожи, образующиеся в процессе обработки сырья сбросы и твердые отходы. В отработанных растворах хромового дубления содержатся значительные количества взвешенных веществ ($500-6500 \text{ мг/дм}^3$), соединений хрома (до $8,5 \text{ г Cr(III)/дм}^3$, ХПК – $2000-10000 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ при $\text{pH} = 3,5-5$). Показано, что кожевенное производство является одним из основных источников загрязнения окружающей среды токсичным хромом.

Обсуждены предложенные в литературе способы уменьшения содержания токсичных соединений хрома в сточных водах, а также методы регенерации хромового дубителя, их достоинства и недостатки.

Анализ литературных данных свидетельствует о нерешенности проблемы сокращения сброса токсичного хрома в окружающую среду. Показана перспективность решения данной проблемы путем организация повторного использования отработанных дубильных растворов с предварительной предочисткой от взвешенных веществ и растворенных органических примесей.

Обоснована целесообразность решения проблемы рецикла дубителя за счет деструкции растворенных органических примесей отработанных дубильных растворов с предварительной стадией выделения взвешенных веществ без изменения pH растворов.

В заключении главы сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

2 Методическая часть. Во второй главе описаны методы постановки исследования, использованные методы аналитического контроля изучаемых процессов.

Для определения содержания растворенных органических примесей использовали арбитражный метод определения ХПК, методику определения

бихроматной окисляемости фотометрическим методом с применением анализатора жидкости "Флюорат 02".

Для установления элементного состава отработанных растворов хромового дубления использовали рентгенофлуоресцентный метод на спектрометре SPECTRO XENOS в Германии (Высшая Техническая Школа города Крефельд, Германия), а также на приборе "Спектроскан МАКС-GV".

Для установления состава органических примесей отработанных растворов хромового дубления применяли методы газовой хроматографии и масс-спектрометрии на приборе Hewlett Packard HP 0850 Series GC Sistem / Hewlett Packard HP 0850 Series Mass selective Detector (GC/MS) (Высшая Техническая Школа города Крефельд, Германия), инфракрасной спектроскопии на инфракрасном Фурье спектрометре "ФСМ 1201".

3 Исследование состава отработанных растворов хромового дубления кожевенного производства. В третьей главе приведены результаты анализа состава отработанных растворов хромового дубления.

Согласно полученным данным в реальных производственных отработанных растворах содержатся значительные количества примесей соединений алюминия, серы, кальция, железа, кремния, а также присутствуют различные тяжелые металлы, органические соединения как продукты распада голья в процессе дубления, установлен сложный многокомпонентный состав примесей.

Сопоставление состава суспензии и жидкой фазы системы показывает, что основное количество элементов (их соединений) находятся в растворенном виде. Твердая фаза суспензии в основном состоит из органических веществ.

Методом инфракрасной спектроскопии показано наличие групп $C\equiv CH$, C-O третичных спиртов, сложных фенолов, образование которых возможно при обработке животного сырья. Наличие полосы поглощения на длине 1400 см^{-1} соответствует карбоксильной группе $-COO^-$ солей карбоновых кислот, то есть липидам, поступающим в отработанные растворы из голья в процессе дубления.

Интенсивные полосы поглощения на длинах волн 3393 см^{-1} и 1635 см^{-1} свидетельствуют о наличии аминогрупп, что подтверждает присутствие в жидкой фазе отработанных растворов аминокислотных остатков, образующихся при дублении голья. Основное содержание органических примесей отработанных дубильных растворов определяется аминокислотными соединениями, фенолами, спиртами.

Подробный анализ состава жидкой фазы дубильных растворов был произведен на приборе, совмещающем методы газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Состав органических примесей в жидкой фазе весьма разнообразен. Идентифицировано более 30 различных органических веществ, представляющих собой продукты деструкции голья или продукты взаимодействия указанных веществ с хлорид-ионами раствора.

Преимущественно это углеводороды линейного строения, такие как декан, эйкозан, докозан, гексадекан и другие.

В отработанных растворах хромового дубления присутствуют 3-метил-4-хлорфенол и о-фенилфенол, являющиеся фунгицидами фенольного типа, применяемые в кожевенной промышленности, а также пирролидин, как следствие разложения пролина, на долю остатков которого приходится до 20 % от общего числа аминокислотных остатков в коллагене голья.

В твердой фазе (взвешенных веществах) обнаружено более 10 соединений: углеводороды линейного строения, такие как, гексадекан, тетрадекан, додекан, а также этилкарбитол, метилбутанол.

Проведенный анализ состава жидкой фазы отработанных растворов стадии дубления показал многокомпонентность органических примесей отработанных дубильных растворов, что необходимо учитывать при разработке методов очистки и рециркуляции отработанных растворов хромового дубления.

4 Выделение взвешенных веществ из отработанных растворов. В четвертой главе приведены результаты исследований по выделению взвешенных веществ из отработанных растворов хромового дубления.

Для рециркуляции хромового дубителя без осаждения гидроксида хрома из растворов необходимо изыскание технических решений по выделению взвешенных веществ до остаточного содержания на уровне 50-60 мг/дм³. Исходные отработанные растворы агрегативно устойчивы и для осаждения взвешенных веществ до остаточной их концентрации 150-300 мг/дм³ требуется продолжительность отстаивания в несколько суток. Использование центрифугирования с учетом наличия тонкодисперсных частиц с малой плотностью взвешенных веществ малоэффективно. Применение коагуляции невозможно без предварительной нейтрализации растворов, что может привести даже при pH = 5-6 к частичному выделению осадка гидроксидов хрома, что нежелательно при организации рециркуляции дубителя.

Исследовано выделение взвешенных веществ из отработанных растворов с введением флокулянтов на основе полиакриламида, работающих в слабокислых средах: фенопола (Fenporol K 506) и праестола (Праестол 650 TR) в количестве 2-50 мг/дм³ в отработанный дубильный раствор при температурах 20-45 °С. Состав отработанного раствора: Cr(III) – 1,75 г/дм³, ХПК – 2450 мг/О₂дм³, взвешенные вещества – 890 мг/дм³, pH – 3,55. Только при 40 °С и дозах праестола 10-25 мг/дм³ остаточное содержание взвешенных веществ уменьшается до 110-120 мг/дм³, объем осадка 20-25 % от исходного объема. Результаты проведенного исследования показали низкую эффективность органических флокулянтов в процессах выделения взвешенных веществ из кислых сред, что предопределило необходимость изыскания более эффективных решений.

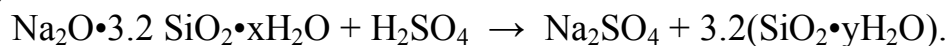
Поисковые исследования показали, что при введении в раствор 0,5-2 г Н₂О₂/дм³ и нагревании его до 40-80 °С наблюдается достаточно быстрое

образование и осаждение взвешенных веществ. В отработанный дубильный раствор, содержащий Cr(III) – 1,55 г/дм³, ХПК – 3850 мг/О₂дм³, взвешенных веществ – 1200 мг/дм³ при рН – 3,6, вводили пероксид водорода в дозах 1 г/дм³, при 50-80 °С в течение 30-60 минут, в системе образовывался осадок.

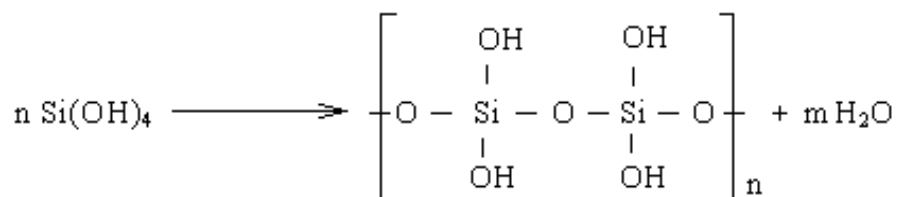
Наиболее интенсивно осаждение взвешенных веществ наблюдается после охлаждения раствора до температур 28-32 °С. После достижения температуры 30-32 °С скорость осветления системы (осаждения взвешенных веществ) существенно ускоряется и достигает за 10-15 минут 80-85 %. Объем неуплотненного осадка 15-20 % от объема исходного отработанного раствора. После суточного выдерживания осадок уплотнялся и его объем составлял около 10 % от исходного объема раствора. Скорость оседания осадка при температурах ниже 35-33 °С составляла 13,3 мм/мин. Остаточное содержание взвешенных веществ в жидкой фазе составляло 70-120 мг/дм³.

Для организации рецикла отработанных дубильных растворов без осаждения Cr(OH)₃ необходимо изыскание технических приемов выделения взвешенных веществ без изменения рН растворов. В этом плане целесообразно использование неорганического флокулянта – активной кремниевой кислоты (АК). АК способна образовывать флоккулы при пониженных рН, флокулянт достаточно дешев и доступен. Активная кремниевая кислота относится к анионным флокулянтам. АК получают непосредственно на производстве по мере необходимости, поскольку АК быстро теряет свои флокулирующие свойства.

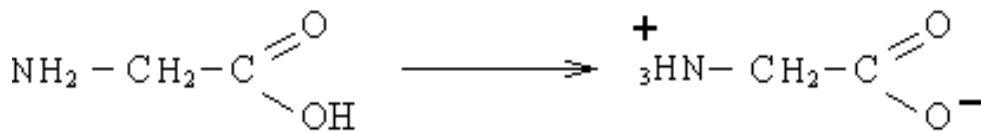
Флокулирующим действием обладает золь кремниевой кислоты, образующийся при действии на силикат натрия неорганической кислоты (активация):



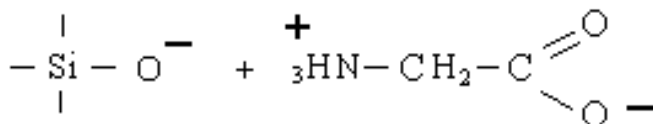
Далее начинается полимеризация молекул кремниевой кислоты (SiO₂•yH₂O), заключающаяся в дегидратации и образовании силоксановых связей по реакции:



У коллоидных частиц, состоящих из таких полимеризованных кремниевых кислот, на поверхности сохраняется связанный с гидроксильной группой атом кремния. Вследствие диссоциации частицы приобретают отрицательный заряд. Коллаген представляет собой цепочку альфа аминокислот (преимущественно из глицина, лизина и пролина), которые в кислой среде представляют собой цвиттер-ион, в котором атом водорода карбоксильной группы переходит к аминогруппе, так например для глицина процесс можно представить в виде:



Отрицательно заряженные частицы флокулянта взаимодействуют с положительно заряженными полюсами аминокислот:



При введении АК в дозах 1:30 по массе в отработанный дубильный раствор состава: Cr(III) – 1,75 г/дм³, ХПК – 2450 мгО₂/дм³, взвешенные вещества – 890 мг/дм³, рН – 3,55, при температуре 45 °С и времени перемешивания 5 минут образуется осадок, достаточно интенсивно начинающий оседать при охлаждении до температур 30-35 °С.

При температурах 25-30 °С скорость осаждения взвешенных веществ составляла 15,5 мм/мин и через 5-10 минут степень осветления достигает 90 %. Объем неуплотненного осадка составляет около 10 % от объема исходного отработанного раствора. После уплотнения его объем уменьшается до 7 % от исходного объема раствора. При использовании АК продолжительность обработки системы сокращается до 5 минут, достаточная температура

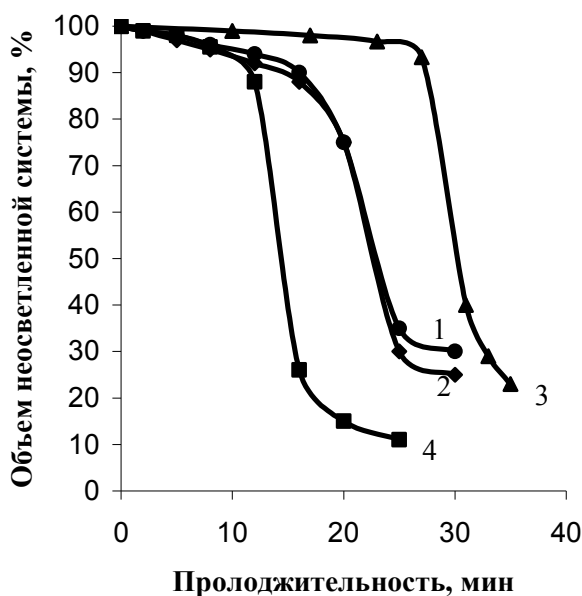


Рис. 1 – Зависимость объема неосветленной части системы от продолжительности обработки и используемых реагентов: 1 – Фенопол (25 мг/дм³); 2 – Праестол (25 мг/дм³); 3 – реактив Фентона (Н₂О₂ – 1 г/дм³, Fe⁺² – 30 мг/дм³); 4 – АК (25 мг/дм³).

обработки 45 °С при достижении остаточного содержания взвешенных веществ на уровне 50-70 мг/дм³. Скорость осаждения взвешенных веществ наибольшая при выделении взвешенных веществ с помощью кремниевой кислоты (рис. 1). Таким образом, при использовании АК возможно выделение взвешенных веществ из отработанных растворов без изменения рН и перевода хрома в твердую фазу. Это создает условия для организации процесса очистки отработанных растворов от органических примесей методом их деструкции или минерализации.

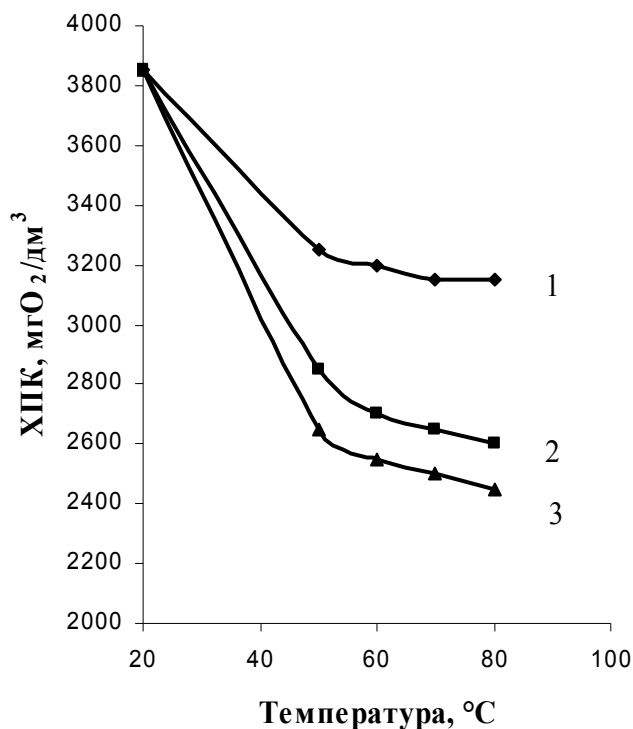


Рис. 2 Зависимость изменения величины ХПК отработанных растворов при введении в них 1 г/дм³ H₂O₂, от температуры обработки в течение 1 ч. Доза Fe²⁺, мг/дм³: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 100

дубления не снижается.

Для уменьшения ХПК отработанных растворов нами применено введение в систему пероксида водорода и солей Fe (II) (реактив Фентона).

Исследования проведены при изменении дозы вводимого пероксида водорода от 0 до 2 г/дм³, температуры от 50 до 80 °C, продолжительности процесса до 2 часов, при введении Fe (II) от 0 до 100 мг/дм³ в растворы до и после выделения взвешенных веществ с использованием АК.

Для исследования использовали реальные промышленные отработанные растворы состава: Cr(III) – 1,55 г/дм³, ХПК – 3850 мг O₂/дм³, взвешенные вещества – 1200 мг/дм³ при pH – 3,6.

Деструкция органических примесей раствора протекает интенсивно при повышении температуры при прочих равных условиях (рис. 2), причем наибольшее уменьшение ХПК наблюдается при повышении температуры до 50-60 °C. Следует отметить, что наличие в растворе даже 10 мг/дм³ Fe (II) позволяет уменьшить ХПК на 500-700 мгO₂/дм³ по сравнению с процессом деструкции в отсутствие Fe (II).

При температурном воздействии пероксид водорода разлагается с образованием атомарного или молекулярного кислорода по реакции:

5 Исследование деструкции растворенных органических примесей с использованием пероксида водорода.

Для рециркуляции отработанных дубильных растворов без выделения хрома необходимо уменьшение содержания органических примесей до остаточного содержания в пересчете на ХПК до 1000-500 мг O₂/дм³. При таком содержании органических примесей использование отработанных растворов после их подкрепления свежим дубителем до требуемой технологической концентрации по Cr (III), согласно исследованиям Е.М. Гюльханданьян, качество кожи не ухудшается, скорость

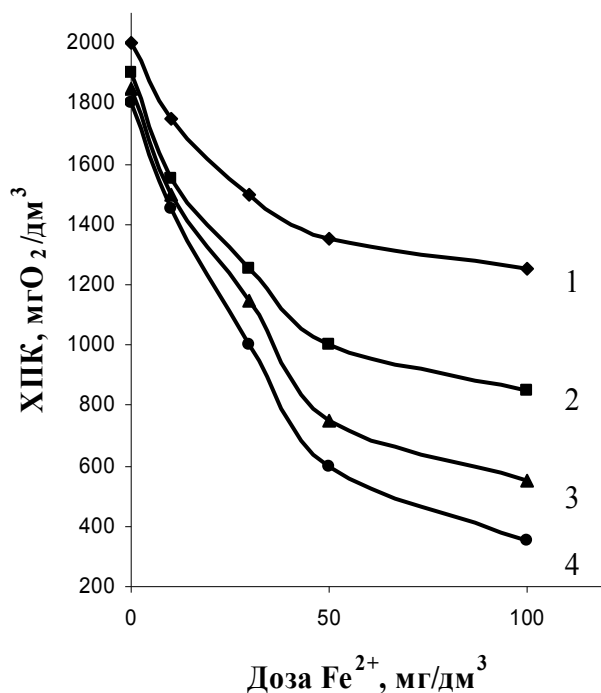


Рис. 3 – Изменение величины ХПК от дозы Fe²⁺ при продолжительности обработки 2 часа, температуре 60 °С. Доза H₂O₂, г/л: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 2.

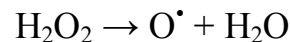
тем значительнее уменьшение ХПК обработанного раствора. Остаточная величина ХПК достигает значения 600-400 мгO₂/дм³ через 1,5-2 часа обработки при введении 1,5-2 г H₂O₂/дм³ (рис.3).

Степень деструкции возрастает с увеличением продолжительности процесса и дозы пероксида водорода и может превышать 70 % через 1,5-2 часа при введении – 1,5-2 г H₂O₂/дм³ (рис. 4).

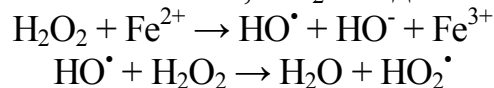
Окислительная способность H₂O₂, охарактеризованная изменением величины ХПК отнесенного к 1 г введенного H₂O₂, реализуется тем больше, чем меньше вводится H₂O₂, (рис 5). Следует отметить, что при всех дозах H₂O₂ уменьшение ХПК на 1 г H₂O₂, вводимого в раствор может достигать 1000-2000 мг O₂/дм³.

Уменьшение окислительной способности H₂O₂ с увеличением количества вводимого пероксида водорода может быть связано с параллельно идущим термическим разложением непрореагировавшего H₂O₂ до O₂ и H₂O.

Реализация окислительной способности по радикальному механизму тем выше, чем больше продолжительность процесса. С позиции наибольшего использования окислительной способности H₂O₂ процесс более целесообразно проводить при небольших дозах H₂O₂, но более продолжительное время, учитывая периодичность процесса дубления.



При наличии Fe (II) процесс протекает через образование более активных части, в том числе HO[•], HO₂[•] и т.д:



В таком случае деструкция органических примесей протекает по радикальному механизму, что и приводит к более существенному снижению ХПК.

Согласно экспериментальным данным при обработке раствора состава: Cr(III) – 1,75 г/дм³, ХПК – 2450 мг O₂/дм³, взвешенные вещества – 890 мг/дм³, рН – 3,55, чем выше доза вводимого H₂O₂ и больше продолжительность процесса,

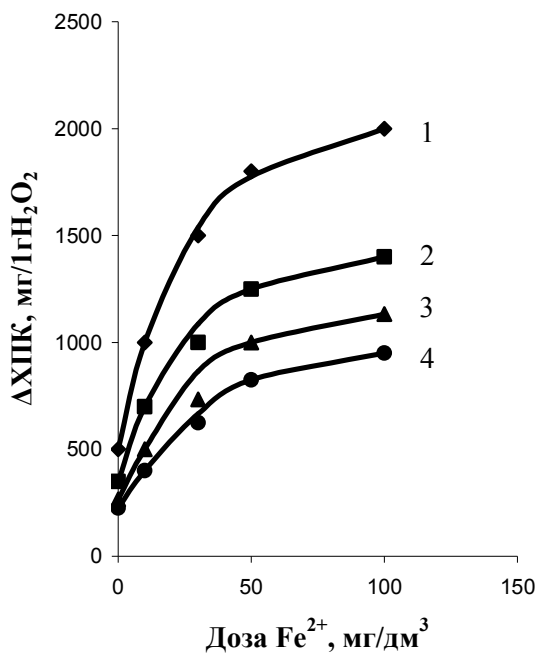


Рис. 5 – Зависимость реализованной окислительной способности H₂O₂ от Fe²⁺ при температуре 60 °С и дозе H₂O₂, г/дм³: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 2.

Как уже отмечено выше, при введении H₂O₂ и Fe (II) в отработанный раствор при повышенных температурах наблюдается как выделение взвешенных веществ в осадок, так и уменьшение ХПК. Снижение ХПК обусловлено не только окислением органических примесей раствора, но и адсорбцией растворенных органических примесей на оседающих частицах.

Вместе с тем часть H₂O₂ расходуется и на окисление органических соединений взвешенных веществ, что нежелательно. Поэтому более целесообразно осуществление деструкции растворенных органических примесей после выделения взвешенных веществ

(табл. 1).

Увеличение содержания Cr (III) в отработанных растворах до 7 г/дм³ способствует повышению степени деструкции органических примесей при прочих равных условиях на 10-16 %, что свидетельствует о применимости метода к различным по составу отработанным растворам.

Количественно оценена возможность образования соединений Cr (VI), их содержание после деструкции не превышает 20-50 мг/дм³, показаны пути быстрого восстановления до Cr (III). Охарактеризовано распределение железа с учетом содержания в исходном растворе и вводимого с реактивом Фентона между жидкой фазой и шламом.

Методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии исследовано изменение состава органических примесей жидкой фазы после проведения деструкции отработанного раствора хромового дубления при условиях: H₂O₂ – 1,5 г/дм³, Fe²⁺ - 50 мг/дм³, 60 °С, τ = 2 ч (ХПК_{исх} = 2250 мг O₂/дм³, ХПК_{после обр.} = 750 мг O₂/дм³). Интенсивность пика 3-метил-4-хлорфенола и о-фенилфенол уменьшилась в 3,5-4 раза, а интенсивность пика пирролидина уменьшилась в 3 раза, он частично окислился до 2,5-пирролидиндиона:

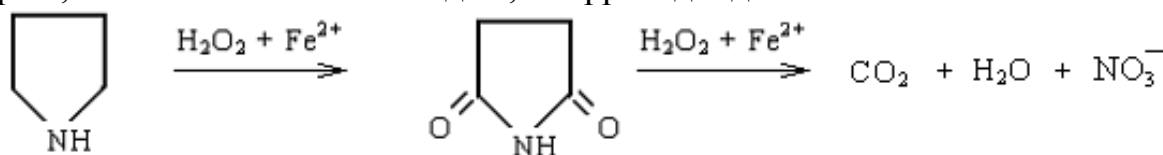
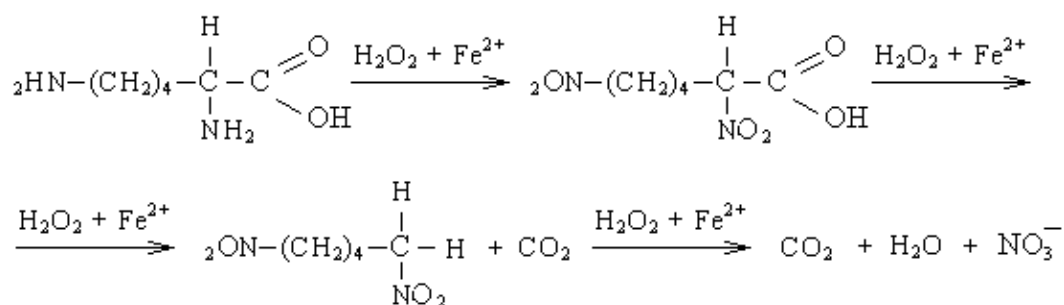


Таблица 1. Влияние дозы H₂O₂ на деструкцию отработанных дубильных растворов до их осветления и после осветления при дозе Fe⁺² – 30 мг/дм³.

Время, час	ХПК, мгО ₂ /л, при дозе С(H ₂ O ₂), г/дм ³					
	Без предварительного выделения взвешенных веществ			С предварительным выделением взвешенных веществ		
	1	1,5	2	1	1,5	2
0	2250	2250	2250	1950	1950	1950
0,5	1950	1950	1900	1550	1300	1200
1	1700	1500	1250	1300	1000	950
1,5	1500	1350	1100	1100	850	800
2	1250	1150	1000	950	800	750

Процесс деструкции лизина происходит через окисление аминогруппы, реакцию декарбоксилирования с последующей полной минерализацией:



Интенсивность пиков других соединений также уменьшилась: например, эйкозана – в 6 раз, октадекана – в 2 раза, 3,9-дiazотрицикло додекан-2,8-диона – в 3 раза. Другие же соединения, такие как пентадекан, докозан, гексадекан после окислительной деструкции не обнаруживаются. Это свидетельствует о значительном снижении содержания одних соединений и минерализации других.

Предпринята попытка определить константу кажущейся (мнимой) скорости окисления (минерализации) органических веществ по изменению во времени величины ХПК, условно пересчитанного на содержание пролина. Безусловно, в таких многокомпонентных системах охарактеризовать процесс крайне сложно, но данная попытка предпринята с целью установления хотя бы ориентировочных значений энергии активации и константы скорости реакции. Рассчитанные значения позволили определить энергию активации процесса деструкции. Так, например, скорость деструкции при температуре 50 °С можно ориентировочно определить по уравнению $w = 7,1 \cdot 10^{-7} \cdot C_{\text{пр}}^{1,3} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, а при температуре 60 °С $w = 1,3 \cdot 10^{-7} \cdot C_{\text{пр}}^{0,47} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, где размерность константы мин⁻¹. В интервале температур 50-60 °С энергия активации составляет 75

кДж/моль, а в интервале от 60 °С до 80 °С – уже 13,1 кДж/моль. Полученные данные указывают на изменение механизма процесса деструкции растворенных органических примесей при повышении температуры.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о целесообразности осуществления рециркуляции хромового дубителя из отработанных растворов путем выделения взвешенных веществ при использовании АК без изменения pH с последующей деструкцией растворенных органических загрязнений при использовании реактива Фентона при повышенных температурах. Предложенный метод позволяет в 8-10 раз уменьшить сброс хрома с отработанными дубильными растворами в окружающую среду при производстве кожи, а также снизить в 3-5 раз сброс органических поллютантов в сточные воды. Кроме того, за счет рецикла хрома снижается его потребление в расчете на единицу продукции.

Принципиальная технологическая схема рециркуляции отработанных дубильных растворов представлена на рисунке 6. После подкрепления в ёмкости 1 рециркуляционного раствора до требуемого содержания хрома, введением свежего дубителя и корректировки основности раствор возвращается на стадию дубления голья.

Проведенный ориентировочный технико-экономический анализ предложенного решения свидетельствует не только о возможности решения проблемы защиты окружающей среды от сбросов токсичного хрома в технологии кожи, но и экономической эффективности метода, так как затраты на используемые реагенты меньше стоимости возвращенного дубителя и экологических плат за сброс хрома. Предложенный метод обладает новизной, что подтверждено патентом "Способ регенерации отработанных растворов хромового дубления" №.2404259, опубл. 20.11.2010.

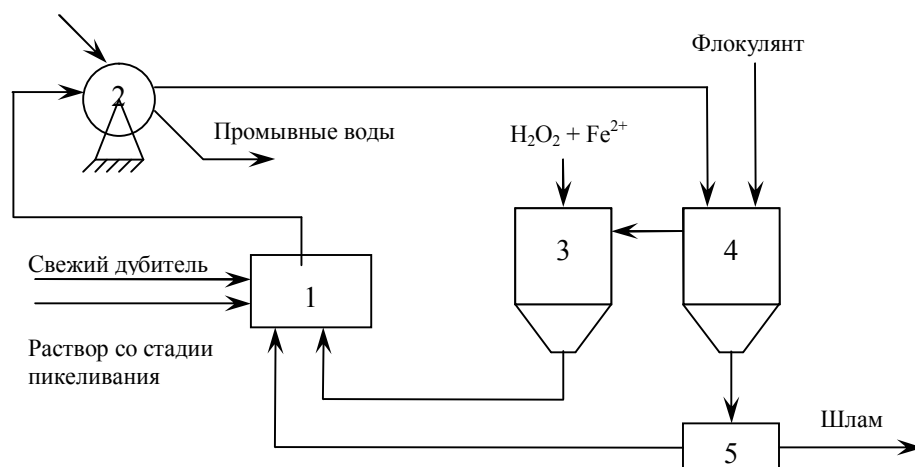


Рис. 6 – Принципиальная технологическая схема рециркуляции отработанных растворов хромового дубления:

1 – сборная емкость; 2 – барабан для дубления; 3,4 – реакторы; 5 – уплотнитель шлама.

Результаты и выводы

1 Впервые современными инструментальными методами физико-химического анализа подробно исследован элементный состав отработанных растворов хромового дубления, состав органических загрязнителей жидкой фазы. Установлено, что в растворах наряду с токсичными соединениями хрома содержатся тяжелые металлы, аминокислоты, фенольные соединения, а также более 30 различных органических веществ, что необходимо учитывать при разработке методов очистки и рециркуляции отработанных растворов хромового дубления. Величина ХПК растворов, в основном, определяется содержанием аминокислот, фенолов, липидов.

2 Показана низкая эффективность использования фенопола (Fenporol K 506) и праестола (Праестол 650 TR) для выделения взвешенных веществ из отработанных растворов хромового дубления при $\text{pH} = 3,5-5$.

3 Установлено, что при введении H_2O_2 $0,5-2$ г/дм³, температуре обработки $50-60$ °С, продолжительности перемешивания 30 минут происходит агрегация взвешенных веществ и их осаждение в течение 40-50 минут. Объем осадка после уплотнения 10-15 %, при этом уменьшается ХПК за счет частичного окисления примесей и их адсорбции на оседающих частицах.

4 Предложено использовать для выделения взвешенных веществ из отработанных растворов хромового дубления неорганического флокулянта активная кремниевая кислота. Установлено, что при соотношении массы вводимого флокулянта к массе взвешенных веществ 1:10-1:30, температуре обработки $40-45$ °С, продолжительности перемешивания 5 минут происходит выделение взвешенных веществ в течение 20-25 минут. Объем осадка после уплотнения не превышал 7 %, скорость седиментации частиц – 15,5 мм/мин, обсужден механизм процесса.

5 Изучены кинетика и полнота деструкции растворенных органических примесей отработанных растворов хромового дубления при введении в систему пероксида водорода и солей железа (II). При дозах H_2O_2 $0,5-2$ г/дм³, Fe (II) $30-50$ мг/дм³, температурах $55-60$ °С, продолжительности перемешивания 1-2 ч деструкция растворенных органических примесей протекает на 60-70 %, о чем свидетельствует уменьшение ХПК до остаточных значений 600-1000 мг O_2 /дм³. Обсужден механизм процесса и показано изменение состава органических примесей после осуществления их деструкции.

6 На основании результатов исследования предложен новый способ организации рециркуляции хромового дубителя из отработанных растворов (что подтверждено патентом), основанном на выделении взвешенных веществ с применением АК и деструкции растворенных органических примесей при использовании реактива Фентона. Установлены наиболее рациональные режимы проведения процессов, рассмотрена принципиальная технологическая схема рециркуляции хрома, доказана экономическая эффективность способа, позволяющая в 8-10 раз уменьшить сброс хрома в технологии кожи, а также в 3-5 раз сократить поступление органических примесей в сточные воды.

Опубликованные работы по теме диссертации

1 Панов В.П. К проблеме утилизации отработанных растворов хромового дубления в кожевенном производстве / Панов В.П., Маркова Т.И., Шабашов В.Ю. // Химические волокна – 2008. – № 4 – С. 46-48.

2 Панов В.П. Исследование состава органических примесей отработанных дубильных растворов кожевенного производства и его изменения при окислительной деструкции / Панов В.П., Шабашов В.Ю., Волкова А.П. // Известия вузов. Технология легкой промышленности – 2009 – № 2 – С. 76-78.

3 Шабашов В.Ю. Исследование состава отработанных дубильных растворов / Шабашов В.Ю., Лучицкая О.Г. // Всероссийская научно-техническая конференция “Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности” СПГУТД. – СПб: СПГУТД – 2007. – С. 163-164.

4 Шабашов В.Ю. О возможных путях уменьшения загрязнения хромом окружающей среды кожевенными производствами / Шабашов В.Ю., Маркова Т.И., Панов В.П. // Конференция студентов, студентов и молодых ученых «Современные экологические проблемы и их решение: взгляд молодежи». Под ред. Флоринской Т.М. – СПб: Издательство ПИЯФ РАН, 2008. – С. 101-105.

5 Маркова Т.И. К вопросу повторного использования хромового дубителя при производстве кожи / Маркова Т.И., Шабашов В.Ю., Гюльханданьян Е.М. // Сборник тезисов докладов Международной научной конференции посвященной 70-летию факультета прикладной химии и экологии «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов», СПб – 2008. – С. 23-24.

6 Шабашов В.Ю. Выделение взвешенных веществ из отработанных дубильных растворов хромового дубления / Шабашов В.Ю., Волкова А.П. // Всероссийская научно-техническая конференция “Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности”, СПб: СПГУТД, 2010. – С. 180.

7 Шабашов В.Ю. Деструкция органических примесей отработанных дубильных растворов кожевенного производства с использованием реактива Фентона / Шабашов В.Ю., Панов В.П. // Девятая международная научно-практическая конференция “Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности”, Санкт-Петербург, 2010. – С 458-461.

8 Пат № 2404259 Российская Федерация, МПК⁷ C14C3/32. Способ регенерации отработанных растворов хромового дубления / Панов В.П., Гюльханданьян Е.М., Шабашов В.Ю.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО СПГУТД. - № 2010100059/12; заявл. 11.01.2010; опубл. 20.11.2010.

