

УДК 675.81.02

Ю. В. БОРИСЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ДЕХРОМУВАННЯ ШКІРЯНИХ ВІДХОДІВ У ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Досліджено сольовий склад дехромуючих розчинів, утворених при пропусканні вуглекислого газу через розчин гідроксиду амонію. Показано, що при проведенні процесу дехромування шкіряних відходів під час синтезу дехромуючих солей в розчині гідроксиду амонію спостерігається інтенсифікація вилучення сполук хрому (III) з відходів.

Ключові слова: шкіряні відходи, лужне середовище, інтенсифікація дехромування.

Зважаючи на зростання білкового дефіциту в світі, актуальною постає проблема переробки шкіряних відходів хромового дублення з максимальним наближенням до нативного колагену для подальшого застосування останніх у виробництві широкого спектру технічних білоквісних продуктів.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом роботи є дослідження процесу дехромування у лужному середовищі, суміщеного з синтезом солей, які входять у дехромуючий розчин.

Раніше нами було розроблено методику дехромування гідрогенкарбонатами амонію та натрію, а також карбаматом амонію в присутності гідроксиду амонію, яка дозволяє зберегти структуру колагену шкіри, що відображено у працях [1–2]. Для дехромування хромової стружки або обрізі вологістю 60% віком до 3 міс. брали NH_4HCO_3 (NaHCO_3), або карбамат амонію $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ концентрацією 1,73 М, гідроксид амонію – 2,75–3,5 М; час дехромування складав 35 годин, температура – 30°C, pH = 3,4; промивка здійснювали проточною водою 5–7 хвилин при 20–25°C. Відходи набували вигляд недубленої сировини і мали температуру зварювання 56–57°C.

Для дослідження дехромування системою $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ готували розчини гідроксиду амонію різних концентрацій, заливали їми відходи та пропускали через суміш вуглекислий газ таким чином, щоб на 1 л розчину лугу припадав 1,5 моль CO_2 . Розрахунки показали, що балон з вуглекислим газом (об'ємом 50 л, під тиском 60 атм, масою CO_2 24 кг) містить 13115 л газу при тиску 1 атм та 20°C. Щоб пропустити 1,5 моль CO_2 на 1 л розчину лугу, треба пропустити $(66 \text{ г} : 1,83 \text{ г/л}) = 36 \text{ л}$ газу, або 7,2 хвилини з швидкістю 5 л/хв., використовуючи вуглекислотний редуктор У-30-2 з манометром МТП-280Р–М1. Подальше дехромування проводили за наведеною вище методикою.

Вміст оксиду хрому в шкіряних відходах в перерахунку на абсолютно суху речовину до та після дехромування визначали йодометричним методом після окислення сполук Cr^{3+} в біхромат-йон. Для обрізі шкір температуру зварювання визначали згідно з методиками, наведеними в [3]. Втрати білків продуктами переробки шкіри при дехромуванні визначали за втратами голиної речовини. Голину речовини визначали за вмістом азоту, який визначався методом К'ельдаля, за методикою, наведеною в [3].

Аналіз дехромуючих розчинів, утворених при пропусканні вуглекислого газу через розчин гідроксиду амонію, на вміст утворених солей – карбонату, гідрогенкарбонату, карбамату амонію проводили так. Розчин випарювали при 20°C, сухий залишок розчиняли у дистильованій воді та аналізували. Вміст карбонат-йону визначали гравіметричним методом осадження у вигляді BaCO_3 . Фільтрат аналізували на вміст гідрогенкарбонат-іону титруванням розчином гідроксиду натрію з

індикатором фенолфталеїном. Вміст карбамату амонію знаходили за різницею маси сухого залишку та знайдених мас карбонату та гідрогенкарбонату амонію.

Постановка завдання

Розрахунок та експериментальне визначення молярного складу та рН дехромуючих систем, утворених при пропусканні вуглекислого газу через розчини гідроксиду амонію різних концентрацій. Визначення залишкового вмісту Cr_2O_3 , втрат білків, температури зварювання шкіряних відходів віком 1 місяць і 3 роки після дехромовання, суміщеного з синтезом солей, обґрунтування інтенсифікації процесу вилучення сполук хрому (III) в порівнянні з аналогічним, проведеним готовими солями.

Результати та їх обговорення

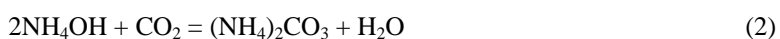
Карбамат амонію, як сіль першого члену ряду аліфатичних амінокислот – карбамінової кислоти, має найбільшу координаційну спорідненість до хрому (III) згідно з проведеними нами квантово-хімічними розрахунками [4], і тому можна очікувати його високу дехромуючу дію на дублений колаген. Чистий карбонат амонію одержують взаємодією при кімнатній температурі та атмосферному тиску NH_3 та CO_2 , взятих у стехіометричних співвідношеннях, в присутності водяної пари при швидкому охолодженні і конденсації продукту реакції [5]:



Гідрогенкарбонат амонію одержують абсорбцією NH_3 та CO_2 розчином $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [6].

При розчиненні у воді карбамат амонію гідролізує з утворенням середнього карбонату [5], однак, в присутності гідроксиду амонію гідроліз пригнічено.

При дехромованні, яке відбувається під час пропускання вуглекислого газу через розчин гідроксиду амонію, в системі $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ утворюються карбамат амонію, карбонат амонію, гідрогенкарбонат амонію. Утворення карбамату амонію відбувається за реакцією (1), та проходить паралельно з утворенням карбонату амонію:



Потім при надлишку вуглекислого газу має місце утворення гідрогенкарбонату амонію:



Теоретичний та експериментальний склад і рН утворених розчинів солей, коефіцієнти дехромовання відходів при використанні цих розчинів, наведено у табл. 1–2.

Нижче наведено приклад розрахунку складу солей в дехромуючому розчині в системі 5 згідно табл. 1. Як зовняти 1 л 2,5 М розчину гідроксиду амонію і додати до нього 1,5 моль CO_2 , то за реакцією (2) утвориться 0,79 моль (31,67% від 2,5 моль NH_4OH) карбамату амонію; при цьому залишиться 0,71 моль CO_2 та 0,92 моль NH_4OH . За реакцією (4) утвориться 0,46 моль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, та залишиться 0,25 моль CO_2 ; NH_4OH прореагував повністю. За реакцією (3) утвориться 0,5 моль NH_4HCO_3 та не прореагує (залишиться) 0,21 моль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; CO_2 прореагує повністю. Таким чином, утвориться: 0,79 моль $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, 0,5 моль NH_4HCO_3 , 0,21 моль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Аналогічним чином зроблено інші розрахунки.

Експериментально було встановлено, що при утворенні солей, коли є надлишок аміаку або у еквівалентних співвідношеннях NH_4OH до CO_2 (2:1), карбамат амонію складає 76,6% від маси суміші солей, а карбонат амонію – 23,4%; або кількість молів складає 63,5% та 23,4% відповідно від загальної кількості молів суміші карбамату та карбонату амонію, які утворилися за реакціями (1), (2).

Таблиця 1. Молярний склад дехромуючих розчинів, утворених при пропусканні вуглекислого газу через розчин гідроксиду амонію

Но- мерси с-теми	Кількість речовин – компонентів системи, молі в 1 л розчину						
	вихідна кількість		NH ₂ COONH ₄	(NH ₄) ₂ CO ₃	NH ₄ HCO ₃	залишок	
	NH ₄ OH	CO ₂				NH ₄ OH	CO ₂
1	7,00	1,50	0,95	0,55	-	4,00	-
2	4,50	1,50	0,95	0,55	-	1,70	-
3	3,50	1,50	0,95	0,55	-	0,50	-
4	3,00	1,50	0,95	0,55	-	-	-
5	2,50	1,50	0,79	0,21	0,50	-	-
6	2,30	1,50	0,73	0,07	0,70	-	-
7	2,00	1,50	0,63	-	0,74	-	0,13
8	1,50	1,50	0,48	-	0,54	-	0,48

При надлишку вуглекислого газу (та у еквівалентних співвідношеннях NH₄OH до CO₂) кількість утворених молів карбамату амонію складає 31,67% від вихідної кількості молів утворених солей.

Розрахунки рН, наведені в табл.2, проводилися наступним чином.

Для систем 1–3: в надлишку міститься NH₄OH, гідроліз карбонату та карбамату амонію в аміачному середовищі пригнічено, рН зумовлюється концентрацією NH₄OH – слабкої основи:

$$pH = 14 - 1/2pK_{\text{основи}} + 1/2lgC_{\text{основи}},$$

де $pK_{\text{основи}}$ – від’ємний логарифм константи дисоціації гідроксиду амонію, дорівнює 4,76.

Для системи 4: в розчині присутні карбамат та карбонат амонію. Тому, що карбамат амонію – сіль, утворена слабкою основою та слабкою кислотою, то при гідролізі цієї солі утворюється середовище, близьке до нейтрального. Карбаматна кислота не існує у вільному стані, тому її константа дисоціації не визначена.

Концентрація карбамату амонію майже втричі менша за концентрацію карбонату амонію, тому враховуючи це та сказане вище, розрахунок рН ведемо за карбонатом амонію:

$$pH = 7 + 1/2pK_{2 \text{ кислоти}} - 1/2pK_{\text{основи}},$$

де $pK_{2 \text{ кислоти}} = -lgK_2$ – від’ємний логарифм другої константи дисоціації вугільної кислоти, який дорівнює 10,32.

Для систем 5–6: карбонат та гідрогенкарбонат амонію утворюють буферну систему, де (NH₄)₂CO₃ відіграє роль солі, а NH₄HCO₃ – роль кислоти:

$$pH = pK_{2 \text{ кислоти}} + lg(C_{\text{солі}}/C_{\text{кислоти}}).$$

Для систем 7-8: гідрогенкарбонат амонію та CO₂, який не прореагував, утворюють буферну систему, рН якої розраховується за формулою:

$$pH = pK_{1 \text{ кислоти}} + lg(C_{\text{солі}}/C_{\text{кислоти}}).$$

Практичні заміри рН відповідають розрахованим. Під час пропускання вуглекислого газу через розчин гідроксиду амонію реакційна суміш розігрівалася до 35–42°C; в присутності продуктів переробки шкіри

розчин набували синьо-фіолетового кольору, а відходи знебарвлювалися за рахунок утворення та переходу у розчин комплексних сполук хрому (III) з солями, які у цей час синтезувалися.

Таблиця 2. рНдехромуючих систем та показники дехромовання шкіряної стружки при пропусканні вуглекислого газу через розчингідроксидуамонію

№ сис-теми	Концентрація NH ₄ OH, М	рН розрах.	рН практи-чне	Показники дехромовання відходів					
				стружка віком 3 роки			стружка віком 1 місяць		
				залиш. Cr ₂ O ₃ , %	втрати білків, %	темп. звар, °С	залиш. Cr ₂ O ₃ , %	втрати білків, %	темп. звар, °С
1	7,00	11,92	11,8	0,04	10,9	57	0,01	12,3	56
2	4,50	11,71	11,7	0,07	8,6	57	0,01	10,1	56
3	3,50	11,69	11,5	0,10	8,4	58	0,01	9,5	57
4	3,00	9,78	10,0	0,12	8,3	58	0,03	9,4	57
5	2,50	9,94	9,9	0,14	8,2	58	0,05	9,0	57
6	2,30	9,87	9,9	0,27	8,0	59	0,11	9,0	58
7	2,00	7,11	7,3	0,36	7,7	59	0,18	8,9	58
8	1,50	6,40	6,5	0,44	7,6	61	0,41	8,7	62

З табл.1 видно також, що основним компонентом суміші солей є карбаматамонію. Наявність його всуміші з карбонатом та гідрогенкарбонатом у лужномусередовищі (системи 1–6) значно підсилює дехромуючу здатність цих солей, що можна пояснити утворенням змішаних карбаматно-карбонатних комплексів хрому, які легше утворюються та є більш стабільними, ніж просто карбонатні або карбаматні.

З табл.2 видно, що при пропусканні вуглекислого газу через розчин гідроксиду амонію різко зростають коефіцієнти дехромовання шкіряної стружки. За результатами дехромовання відходів віком 3 роки чистим карбаматом амонію та гідрогенкарбонатом амонію в присутності аміаку, залишковий вміст Cr₂O₃ склав, відповідно, 0,17% та 0,15% [1,7], це в 3,75–4,25 разів більше, ніж при дехромованні в аналогічних умовах, але під час синтезу солей (0,04%); таким чином, відбувається інтенсифікація процесу. Це можна пояснити тим, що в момент взаємодії вуглекислого газу, гідроксиду амонію та зв'язаного колагеном шкіри хрому (III) відбувається утворення проміжного нестійкого активованого комплексу, який забезпечує легкість руйнування старих електровалентних та координаційних зв'язків хрому (III) з колагеном шкіри та утворення нових стабільних хромових комплексів, які видаляються із шкіри та переходять у розчин. Оптимальна концентрація гідроксиду амонію, згідно з табл.2, складає 2,5–3,5 М, при цьому спостерігаються високі коефіцієнти дехромовання при помірних втратах білків. рН знаходиться у діапазоні 10–11,5, для систем з початковим вмістом лугу менш 3 М, рН стабілізоване утвореними буферними системами, які мають позитивний вплив на дехромовання. Велику роль також відіграє співвідношення утворених солей, та рН, який при цьому утворюється.

Висновки

При проведенні процесу дехромовання шкіряних відходів під час синтезу солей в аміачних дехромуючих розчинах має місце збільшення кількості вилучених сполук хрому (III) в 3,75–4,25 разів, при цьому реакційна суміш розігрівається до 35–42°С і дехромовання не потребує додаткового

нагрівання; для відходів віком 1 місяць залишковий вміст Cr_2O_3 складає 0,01%, втрати білків – 9–9,5 %, температура зварювання – 56–57°C, що максимально наближує дехромовані відходи до голинної сировини. Основним компонентом утвореної дехромуючої системи є амонійна сіль карбамінової кислоти, вміст якої складає 76,6%. Враховуючи це, та низькі ціни на вуглекислий газ та аміак, для дехромовання більш доцільно використовувати систему $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$, ніж раніше досліджувані системи $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$; $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$.

Список використаної літератури

1. Борисенко Ю.В., Голубев А.В. Роздублювання колагенвміщуючих відходів хромового дублення амонійною сіллю карбамінової кислоти // Вісник Державної академії легкої промисловості України. – 1999. – №2. – С. 167–169.
2. Борисенко Ю.В., Голубев А.В., Твердохліб В.С. Дослідження надмолекулярної структури дехромованих шкіряних відходів хромового дублення // Вісник Державної академії легкої промисловості України. – 2002. – №1. – С. 199–202.
3. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: Навчальний посібник. – К.: КНУТД, 1999. – 428 с.
4. Голубев А.В., Борисенко Ю.В., Голуб О.А., Зубенко О.І. Застосування фізичних методів при підборі маскувальних агентів для хромового гарбування // Труды I Всеукраїнськ. конф. «Сучасні проблеми неорганічної хімії». – К.: КНУ ім. Т.Г. Шевченка. – 1999. – 93 с.
5. Реми Г. Курс неорганической химии: Пер. с нем. – М.: Мир, 1972. – Т.1. – 824 с.
6. Клевке В.А. Аммония карбонаты // Краткая химическая энциклопедия. – 1-е изд. – М., 1961. – 207 с.
7. Борисенко Ю.В., Голубев А.В. Колаген зберігаючи дехромовання відходів шкіри солями карбонатної кислоти в лужному середовищі // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2008. – №.4 – С. 41– 45.

Стаття надійшла до редакції 14.06.2012

Интенсификация дехромирования кожевенных отходов в щелочной среде

Борисенко Ю.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Исследован солевой состав дехромирующих растворов, образованных при пропускании углекислого газа через раствор гидроксида аммония. Показано, что при проведении процесса дехромирования кожевенных отходов во время синтеза дехромирующих солей в растворе гидроксида аммония наблюдается интенсификация извлечения соединений хрома (III) из отходов.

Ключевые слова: кожаные отходы, щелочная среда, интенсификация дехромирования.

Intensification of dechroming skin wastes in an alkaline environment

Borysenko Y.

Kyiv national university of technologies and design

Investigated salt composition of dechroming solutions, which are formed by passing carbon dioxide through solution of ammonium hydroxide. It is shown that during the process of dechroming skin wastes when dechroming salts in solution ammonium hydroxide are synthesized, observed intensification of removal connections chromium (III) from waste.

Keywords: leather waste, alkaline environment, where intensification chrome.