

**Получение хромового пигмента
из отходов кожевенного производства**

Комаров О.С., Проворова И.Б., Волосатиков В.И.,
Макаева Г.Г., Комаров Д.О.

Белорусский национальный технический университет

Сточные воды кожевенного производства относятся к высококонцентрированным и содержат различные загрязнения: шерсть, кровь, кусочки мездры, продукты распада белков, растительные и синтетические дубители, поверхностно-активные и жировые вещества, красители, а также минеральные соединения - гидроксил кальция, сульфиды, щелочи, кислоты, соединения хрома. Соединения хрома приводят к ухудшению показателей обмена веществ человека и вызывают необратимые изменения в организмах растений и животных. Из-за большого количества органических веществ эти воды подвержены загниванию.

Республика Беларусь импортирует большое количество хромового пигмента для производства красок и в то же время на кожевенных комбинатах ежегодно скапливается до 1000 тонн пастообразных хромосодержащих отходов обработки кож. По данным журнала *Leder und Haute Markt*, приводимым проф. Артемовым А.В. [1], при выработке хромовых кож для верха обуви 47 % ценнейшего белкового продукта - коллагена дермы и 52 % соединений хрома переходят в отходы, которые плохо утилизируются

Пренебречь потерями такого количества хрома с отработанными растворами нельзя не только из-за экологических проблем, но и из-за высокой стоимости соединений хрома (хромат натрия стоит около 1500 долларов за тонну).

В промышленности процесс получения хромового пигмента проходит в две стадии. В ходе первой из хромита, доломита и соды получают хромат натрия путем их дробления, сушки, размола, сепарации и дальнейшего совместного окислительного прокаливания при температуре свыше 750°C [2]. В ходе второго этапа хромат натрия восстанавливают серой в водном растворе, получая гидрат окиси хрома, прокалка которого позволяет получить чистый оксид хрома (Cr_2O_3) [3], являющийся пигментом для производства зеленых красок.

В ходе проведенных исследований разработан способ получения хромового пигмента путем переработки хромосодержащих отходов кожевенного производства. Его суть состоит в использовании вместо хромита для получения хромата натрия хромосодержащих отходов кожевенного производства – смеси сточных вод после зольения и дубления кож, содержащих также органические компоненты, жиры, частицы волоса

Технологическая схема получения хромового пигмента из отходов кожевенного производства состоит из 13 этапов и приведена на рисунке 1.

На первом этапе отжатые на пресс-фильтрах отходы - кес сушатся при температуре $180-200^{\circ}\text{C}$. На втором этапе смесь проходит пиролиз в герметичных ретортах при температуре $800-850^{\circ}\text{C}$ с целью разложения органических составляющих. После отжатия на пресс-фильтрах, сушки и пиролиза смесь содержит (в процентах по массе): $70-80\%$ Cr_2O_3 ; $7-9\%$ FeO ; $4-5\%$ CaO ; $0,8-1,2\%$ SiO_2 ; $0,6-0,7\%$ MnO , до $2,0\%$ S и остальное - углерод. Проведение пиролиза в восстановительной атмосфере исключает образование ядовитого шестивалентного хрома, попадание которого в атмосферу недопустимо. Образующийся при этом биогаз может быть использован для подогрева воды или воздуха с целью отопления помещений. После пиролиза кес охлаждается без доступа воздуха (этап 3) и подается на обработку соляной кислотой с подогревом до $70^{\circ}-80^{\circ}\text{C}$ с целью удаления оксидов железа и марганца (этап 4). Затем образовавшийся раствор фильтруется и сушится при температуре $110-120^{\circ}\text{C}$. После промывки, фильтрации (этап 5) и сушки (этап 6) полученный осадок смешивается с Na_2CO_3 (этап 7) и подвергается окислительному обжигу (этап 8). Необходимый для протекания реакции Na_2CO_3 вводится в состав шихты вместо доломита перед окислительным обжигом.

Окислительный обжиг проводится при температуре $1000-1150^{\circ}\text{C}$. В результате реакции образуется растворимый в воде хромат натрия Na_2CrO_4 :

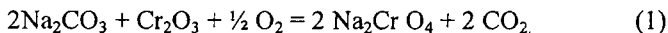
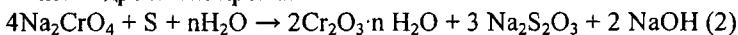




Рис. 1. Технологическая схема получения пигмента из хромосодержащих отходов кожевенного производства

На девятом этапе хромат натрия растворяют в воде с подогревом до 100°C и затем фильтруют (этап десять). На этапе 11 в раствор добавляют серу для восстановления Na_2CrO_4 и образование гидроксида хрома:



Гидроксид хрома отфильтровывают, промывают (этап 12) и прокалывают при температуре $900\text{--}920^{\circ}\text{C}$ (этап 13). В результате получается сравнительно чистый продукт ярко-зеленого цвета, который можно использовать в качестве пигмента для изготовления зеленых красок.

В лабораторных условиях 4000 г кека после фильтр-пресса подвергли сушке и пиролизу. Масса сухого кека составила

1000г. Кек после сушки и пиролиза с содержанием 80% Cr_2O_3 обработали соляной кислотой, разбавленной в соотношении 1:1, для частичного удаления примесей. Масса кека после обработки составила 950г. Обработанный кек сплавляли с Na_2CO_3 массой 1400г. Полученный хромат натрия растворили в воде до получения раствора с концентрацией Na_2CrO_4 ~110-120 г/л. Масса нерастворенного остатка после фильтрования, промывки и сушки составила 200г. Полученный раствор Na_2CrO_4 восстановили серой массой 200г с целью получения $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. После фильтрования, промывки и сушки $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ прокалили до Cr_2O_3 . Масса прокаленного Cr_2O_3 составила 640г. Выход годного продукта в пересчете на сухой кек составил 80%.

Следует отметить, что хромосодержащие отходы кожевенного производства в Республике не перерабатываются, а сбрасываются на свалки или хранятся на полигонах захоронения, отравляя почву и окружающую атмосферу. В связи с этим, предлагаемый способ не только решает экологическую проблему переработки ядовитых хромосодержащих отходов кожевенного производства, но чисто техническую задачу получения хромового пигмента из отходов. Предложенный способ способствует решению проблемы импортозамещения и снижает стоимость как хромового пигмента так и различных красителей на его основе.

Литература

1. Артемов, А.В. Производство изделий из кожи: проблемы экологии. Центральный институт комплексной автоматизации легкой промышленности. – 2005.
2. Авербух, Т.Д., Павлов, П.Г. Технология соединений хрома. Из. 2-е, Химия, Л. – 1973.
3. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов. – 1974, М.:– с. 427-430.