

На правах рукописи

**ЯРУТИЧ АЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ**

**ДУБЛЕНИЕ КОЖ С ПРИМЕНЕНИЕМ СУХИХ ХРОМОВЫХ  
ДУБИТЕЛЕЙ, ОБЛАДАЮЩИХ УЛУЧШЕННЫМИ  
КОЖЕВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

Специальность 05.19.05.–Технология кожи и меха

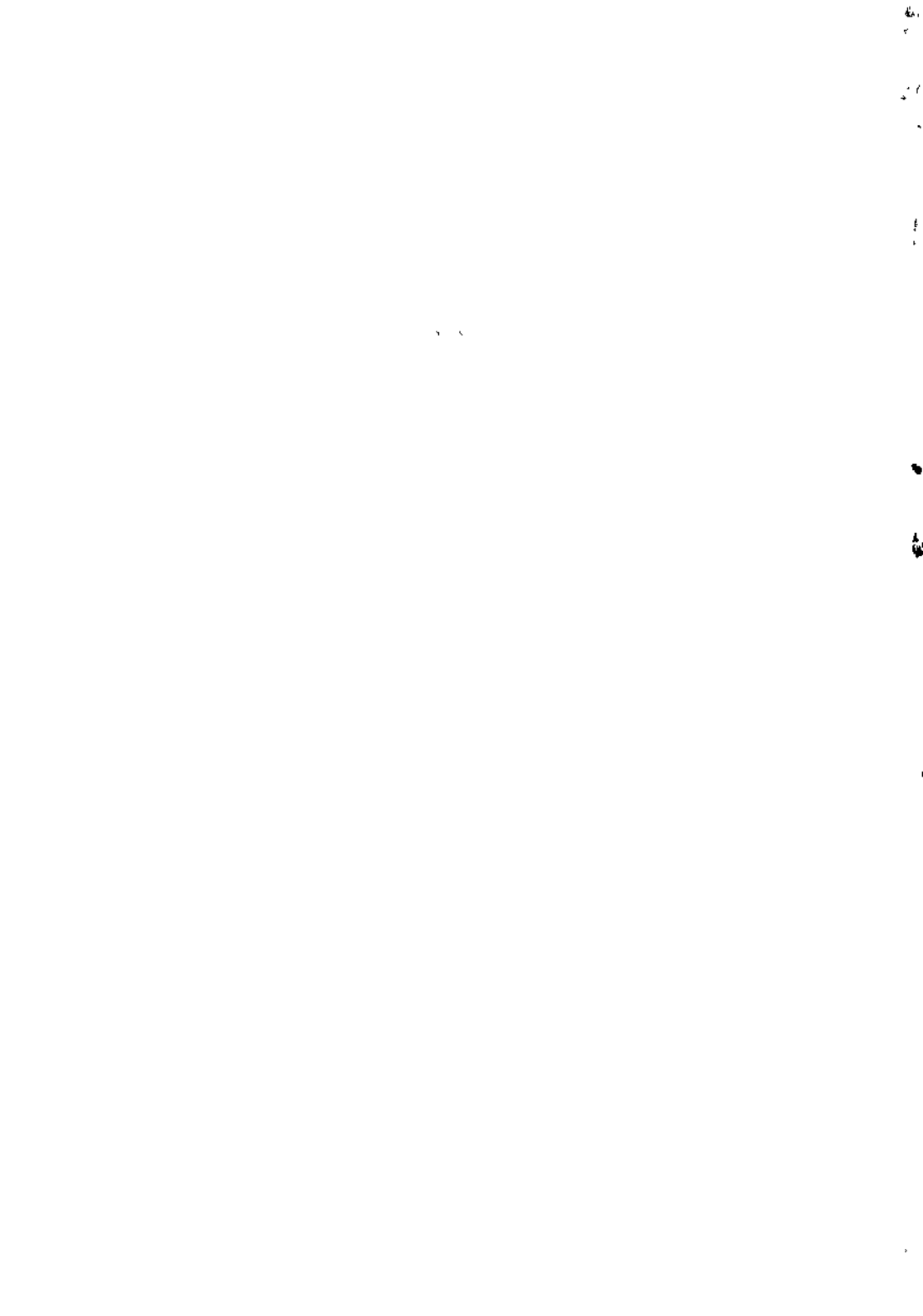
*АВТОРЕФЕРАТ*

*диссертации на соискание ученой степени*

*кандидата технических наук*



Москва – 2005



2006-4  
4287

2133512

1

Работа выполнена в Российском заочном институте  
текстильной и легкой промышленности

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Зурабян Карапет Мхитарович

Научный консультант: кандидат химических наук, профессор  
Макаров-Землянский Яков Яковлевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Симонов Евгений Александрович;  
кандидат технических наук, доцент  
Кондауров Борис Петрович

Ведущая организация: ФГУП «Центральный научно-исследовательский  
институт кожевенно-обувной промышленности»

Защита диссертации состоится: «18» мая 2005 г. в 12<sup>00</sup> часов  
на заседании диссертационного совета Д 212.144.02 при Московском государ-  
ственном университете дизайна и технологий.

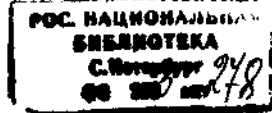
Адрес МГУДТ: 115998, Москва, ул.Садовническая, д.33.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГУДТ.

Автореферат разослан «15» апреля 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат технических наук, доцент

 Моисеева Л.В.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Качество готовой кожи во многом зависит от процесса дубления. Самый распространенный его вид – хромовое дубление, и более 90 % выпускаемых в мире кож вырабатываются с использованием соединений хрома. Это связано с простотой технологии, надежностью процесса, с высокими технологическими и эксплуатационными свойствами кож хромового дубления и возможностью производства кож различного ассортимента на базе полуфабриката «вет-блю».

Во второй половине XX века укрупнение кожевенных заводов и требования к стандартизации их продукции привели к необходимости централизованного производства дубящих хромовых соединений на специализированных химических предприятиях. Для осуществления транспортировки подобных препаратов на дальние расстояния при пониженных температурах их концентрировали высушиванием до порошкообразного состояния. Впоследствии они получили название сухих хромовых дубителей (СХД).

В настоящее время преобладающими технологиями хромового дубления являются процессы с применением СХД, поэтому вопросы улучшения качества кожевенного полуфабриката и готовых кож во многих случаях можно решить за счет улучшения кожевенно-технологических свойств таких дубителей. На сегодняшний день возникла острая необходимость создания новых СХД и технологий их применения, которые позволили бы значительно уменьшить расход соединений хрома, применяемых в производстве кож, повысить эффективность их использования и экологическую безопасность кожевенного производства.

К основным недостаткам технологий дубления СХД относят сравнительно низкую выбираемость (не более 75 %) соединений хрома из рабочих растворов по существующим методикам производства кож, достаточно большую продолжительность процесса дубления (8-16 час.) и нестабильность свойств СХД при длительном хранении, связанную с увеличением степени олификации их хромовых комплексов.

Указанные недостатки стараются ликвидировать как за счет частичной замены соединений хрома другими минеральными или органическими дубителями, так и за счет оптимизации параметров дубления по показателю выбираемости хрома, многократного использования дубильных растворов, введения маскирующих веществ и латентных подщелачивающих агентов.

Между тем проблему сокращения расхода СХД и уменьшения содержания хрома (III) в отработанном дубильном растворе можно решить на базе разработки технологии получения СХД с улучшенными (по сравнению с выпускаемыми в настоящее время дубителями, представленными на мировом рынке) и стабильными физико-химическими и кожевенно-технологическими свойствами.

**Цель диссертационной работы** состоит в создании научных основ и разработке производственных технологий получения и применения СХД с улучшенными и стабильными кожевенно-технологическими свойствами

Указанная цель определила постановку и решение следующих задач

- изучение влияния характеристик исходного сырья и параметров процессов синтеза СХД на его физико-химические и кожевенно-технологические свойства;
- разработка требований к основному исходному сырью – производственным хромхроматам (ХХ) при получении СХД на их основе и оптимизация технологии получения СХД;
- разработка методик оценки эффективности применения СХД при дублении, включая его влияние на выход кожевенного полуфабриката по площади;
- оптимизация параметров хромового дубления на базе использования СХД с улучшенными кожевенно-технологическими характеристиками.

**Научная новизна работы** заключается в получении следующих результатов:

- выявлено влияние концентрации сульфатов в производственных хромхроматах на физико-химические и кожевенно-технологические свойства СХД;

- определена область оптимального соотношения хрома (III) и хрома (VI) в исходных хромихроматах;

- предложен механизм образования хромихроматов различного состава в зависимости от концентрации окислителя, кислотности среды и концентрации сульфат-ионов на первой стадии синтеза СХД;

- установлено влияние природы восстановителей, применяемых на II стадии процесса восстановления, на физико-химические и кожевенно-технологические свойства СХД, а так же на их стабильность, проведена сравнительная оценка эффективности использования различных восстановителей при синтезе СХД на базе хромихроматов;

- определены зависимости изменения физико-химических и кожевенно-технологических свойств СХД от температурно-временных факторов при их хранении и транспортировке;

- выявлено влияние вида применяемого СХД, величины его расхода в процессе дубления и длительности стадии диффузии («прокраса») на свойства кожевенного полуфабриката «вет-блю» и «краст».

**Практическая значимость.** В результате проведенного исследования разработана производственная технология синтеза СХД с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами на базе хромихроматов, являющихся отходами основного хромового производства. Разработана технология производства кож для верха обуви с применением СХД с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами, которая позволяет:

- сократить на 25 % расход хромового дубителя при производстве кож для верха обуви из шкур крупного рогатого скота (КРС);

- снизить вредное воздействие жидких хромсодержащих отходов на окружающую среду за счет уменьшения в 2 раза содержания хрома (III) в отработанных дубильных растворах;

- увеличить выход кож по площади не менее чем на 3 % в результате снижения степени усадки площади при хромовом дублении;

- повысить экологическую безопасность СХД за счет исключения из числа восстановителей токсичного формальдегида.

Указанные результаты подтверждены актами производственных проверок разработанной технологии на ряде кожевенных предприятий России.

Возможность и целесообразность промышленного внедрения разработанной технологии синтеза СХД в производственных условиях Актюбинского завода хромовых соединений (АЗХС) подтверждена актом производственной проверки.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены и обсуждены на двух международных научно-технических конференциях (2000 г., МГУДТ; 2004 г., ЦНИИКП), на 3-х межвузовских научно-технических конференциях по проблемам текстильной и легкой промышленности (2000, 2002, 2004 гг., РосЗИТЛП), а так же на 2-х межрегиональных научно-практических конференциях (2003, 2004 г.г., НИИМП).

**Публикации.** Основные результаты работы опубликованы в 3-х научных статьях и в 5-ти тезисах докладов научно-технических конференций. Кроме того, по итогам работы получен патент РФ на изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 6-ти глав, выводов, списка использованной литературы из 122 наименований и 4 приложений. Изложена на 158 страницах машинописного текста, включая 30 рисунков и 54 таблицы.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дано обоснование актуальности диссертационной работы, изложены основные положения рассматриваемой проблемы, определены цель и задачи работы.

**В первой главе** приведен обзор научно-технической литературы, посвященной современным проблемам хромового дубления кож и вопросам синтеза

и применения СХД, проанализированы предложенные отечественными и зарубежными исследователями подходы к повышению эффективности их использования. Показана необходимость проведения исследований по разработке технологий получения и применения СХД с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами.

Во второй главе даны характеристики объектов и методов исследования.

Объектами исследования в работе являлись промышленные гидратированные хромхроматы, неорганические и органические восстановители хрома (VI) и объекты сравнения – товарные СХД отечественного и зарубежного производства. Исследование кожевенно-технологических свойств дубителей проводили в лабораторных и производственных условиях на шкурах КРС.

Обобщенная схема выполнения исследования приведена на рисунке 1.

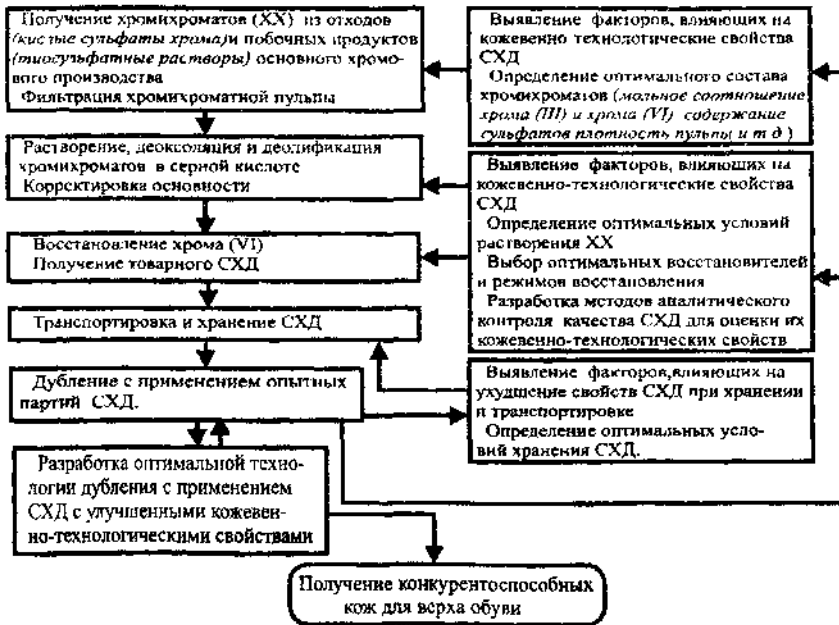


Рис. 1. Структурная схема проведения исследований по разработке технологий получения и применения СХД с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами



Лабораторный синтез СХД проводили с использованием производственных хроматоматов методом двухстадийного восстановления: неорганическим (тиосульфат натрия) и органическим (формалин или сахароза) восстановителями с целью определения параметров оптимизации процесса синтеза СХД и разработки производственной технологической схемы.

Промышленный синтез СХД осуществляли на базе АЗХС, затем проводили кожевенно-технологические испытания каждой партии дубителя, что позволило скорректировать производственные параметры получения СХД и разработать технологию их применения при дублении кож из шкур КРС. При исследовании аналитических характеристик и кожевенно-технологических свойств СХД применяли стандартные методики испытаний на современных приборах и лабораторных установках, с использованием действующей нормативно-технической документации.

В работе использованы методы планирования многофакторного пассивного эксперимента для производственных условий. Результаты экспериментов обработаны с использованием методов математической статистики. Для сравнительной оценки ряда опытных партий СХД и расчета их комплексных показателей качества (КПК) был использован графоаналитический метод «лепестковых диаграмм».

**В третьей главе** приведены результаты исследования влияния состава производственных хроматоматов, природы восстановителя и условий восстановления на физико-химические и кожевенно-технологические свойства СХД.

**В четвертой главе** представлены результаты разработки технологии получения СХД с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами и определены основные стадии их производства.

**Пятая глава** посвящена исследованию влияния длительности и температуры хранения (транспортировки) СХД на их физико-химические свойства и кожевенно-технологические характеристики.

В шестой главе изложены результаты производственной оценки кожевенно-технологических свойств СХД с улучшенными свойствами и разработана методика их применения в кожевнном производстве.

**Исследование влияния состава производственных хромихроматов, природы восстановителя и условий восстановления на физико-химические показатели и кожевенно-технологические свойства СХД**

Для изучения влияния производственных факторов на кожевенно-технологические свойства СХД была проведена оценка характеристик состава исходного сырья и технологических параметров синтеза СХД. При этом оценивали влияние:

- соотношения хрома (III) и хрома (VI) в производственной водной дисперсии хромихроматов – хромихроматной пульпе;
- процентного содержания сульфатов в хромихроматах;
- температуры и продолжительности процесса при переводе хромихроматов в водорастворимое состояние;
- кислотности среды при растворении хромихроматов;
- природы реагента при восстановлении хрома (VI) на завершающей стадии синтеза.

В ходе исследований было обнаружено, что для исключения из состава СХД кислых сульфатов хрома, обладающих пониженной растворимостью и ухудшающих качество хромированного полуфабриката, необходимо оптимизировать соотношение хрома (III), хрома (VI) и сульфат-ионов при растворении хромихроматной пульпы.

На базе производственных хромихроматов АЗХС с различным соотношением хрома (III) и хрома (VI) были синтезированы СХД и проведены исследования их физико-химических и кожевенно-технологических свойств. Было установлено, что при изменении мольного соотношения  $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$  в пределах

1-1,6, доля нерастворимого остатка (н.о.) в сухом дубителе увеличивается, но не превышает 0,07 %, что соответствует современным требованиям к СХД. В свою очередь, снижение содержания хрома (III) до мольного соотношения  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{CrO}_3$  менее единицы приводит к неоправданному увеличению расхода серной кислоты и восстановителя без значительного улучшения кожевенно-технологических характеристик СХД (рисунок 2).

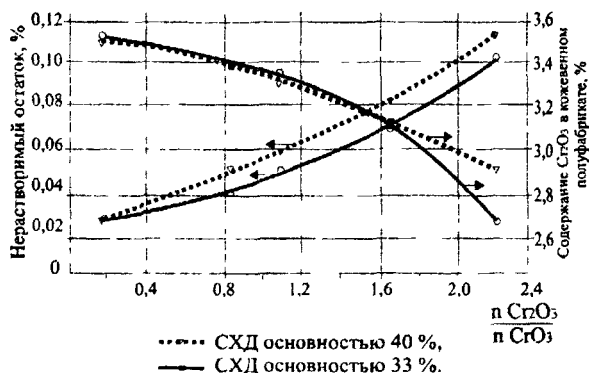


Рис.2. Влияние мольного соотношения  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{CrO}_3$  в ХХ на количество нерастворимого остатка в СХД и содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в кожевном полуфабрикате

В условиях АЗХС состав водной дисперсии хромихроматов регулировали в необходимых пределах как на стадии восстановительного осаждения хромихроматов, так и на стадии фильтрации пульпы в барабанном вакуум-фильтре. При этом также изменялось содержание водорастворимых сульфатов в хромихроматной пульпе.

Исследование нескольких опытных производственных партий СХД, синтезированных на базе ХХ с различным содержанием сульфатов, показало, что увеличение содержания сульфатов в исходной дисперсии приводит к снижению содержания хрома в продубленном полуфабрикате и к увеличению содержания хрома в отработанном дубильном растворе (рисунок 3).

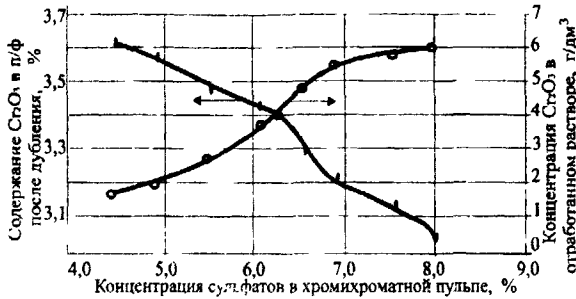


Рис.3. Влияние концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в хромхроматной пульпе на выбираемость хрома (III) в процессе дубления

Таким образом, одним из наиболее важных факторов, влияющих на кожевенно-технологические свойства СХД, является содержание сульфатов в исходной водной дисперсии хромхроматов при синтезе дубителя. При содержании сульфатов в хромхроматной пульпе более 6 % наблюдается резкое ухудшение кожевенно-технологических характеристик СХД. Анализ ионного состава СХД, показал, что это объясняется повышенным содержанием в синтезированных СХД дигидроксодисульфатов хрома (III), которые обладают худшими дубящими свойствами по сравнению с катионными комплексами хрома (III) и придают полуфабрикату нежелательный зеленоватый оттенок.

Исследование влияния вида восстановителя на кожевенно-технологические свойства СХД подтвердило, что они во многом зависят от природы восстановителя.

Во всем мире технологии хромового дубления базируются на использовании СХД с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в дубителе  $25 \pm 1$  %. Применение только неорганического соединения (сульфита, гидросульфита или тиосульфата натрия) в качестве восстановителя хрома (VI) приводит к пониженному содержанию  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в СХД. Использование же органических восстановителей хрома (VI), наоборот, приводит к повышению содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Из этого следует, что целесообразно проводить синтез СХД восстановлением хрома (VI) сочетанием минеральных и органических продуктов. При этом стабильность свойств СХД

достигается двухстадийным восстановлением хрома (VI) на 1-й стадии  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и на 2-й стадии – органическим восстановителем.

В лабораторных условиях были синтезированы дубители двух основных (33 и 40 %) с использованием различных органических восстановителей (формалина, сахарозы, полиглицерин) и проведено их исследование, результаты которого показали, что по аналитическим показателям и кожевенно-технологическим свойствам СХД, полученные с применением различных органических восстановителей, достаточно близки.

В промышленных условиях АЗХС было изготовлено несколько экспериментальных производственных партий СХД 40%-ной основности (таблица 1) с использованием различных комбинаций восстановителей и проведены их кожевенно-технологические испытания. В обозначениях партий СХД указан номер опытной партии и тип восстановителей (Т – тиосульфат натрия, Ф – формалин, С - сахароза).

Таблица 1. Влияние природы и состава восстановителей хрома (VI) на состав и свойства СХД

СХД	Заданная основность, %	Режим восстановления хрома (VI)	Состав и свойства СХД, %					
			$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Основность по Шорлеммеру	п о	Растворимость в воде при 25 $^{\circ}$ С/дм $^3$ $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Степень олификации	$\text{CH}_2\text{O}$
1ТФ*	40	70% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 30% $\text{CH}_2\text{O}$	24,39	41,1	0,09	99,0	78,2	0,08
2ТФ	40	50% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 50% $\text{CH}_2\text{O}$	25,25	42,1	0,06	99,0	69,7	0,16
10ТС	40	50% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 50% сахароза	25,46	42,3	0,07	99,0	75,2	-
1ТФС	40	50% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 25% $\text{CH}_2\text{O}$ , 25% сахароза	25,33	39,3	0,03	99,5	89,1	сле- ды
11ТС	40	70% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 30% сахароза	24,85	43,5	0,05	99,5	81,3	-

\* – серийный дубитель АЗХС.

Для сравнительного анализа характеристик опытных партий СХД и оценки комплексных показателей качества был выбран графоаналитический метод «лепестковых диаграмм», обеспечивающий простоту расчетов и нагляд-

ность представления результатов (рисунок 4). За единицу были приняты величины показателей СХД 1ТФ – серийного дубителя АЗХС высшего сорта. Величины относительных единичных показателей качества опытных СХД выражены относительно показателей СХД 1ТФ (таблица 2).

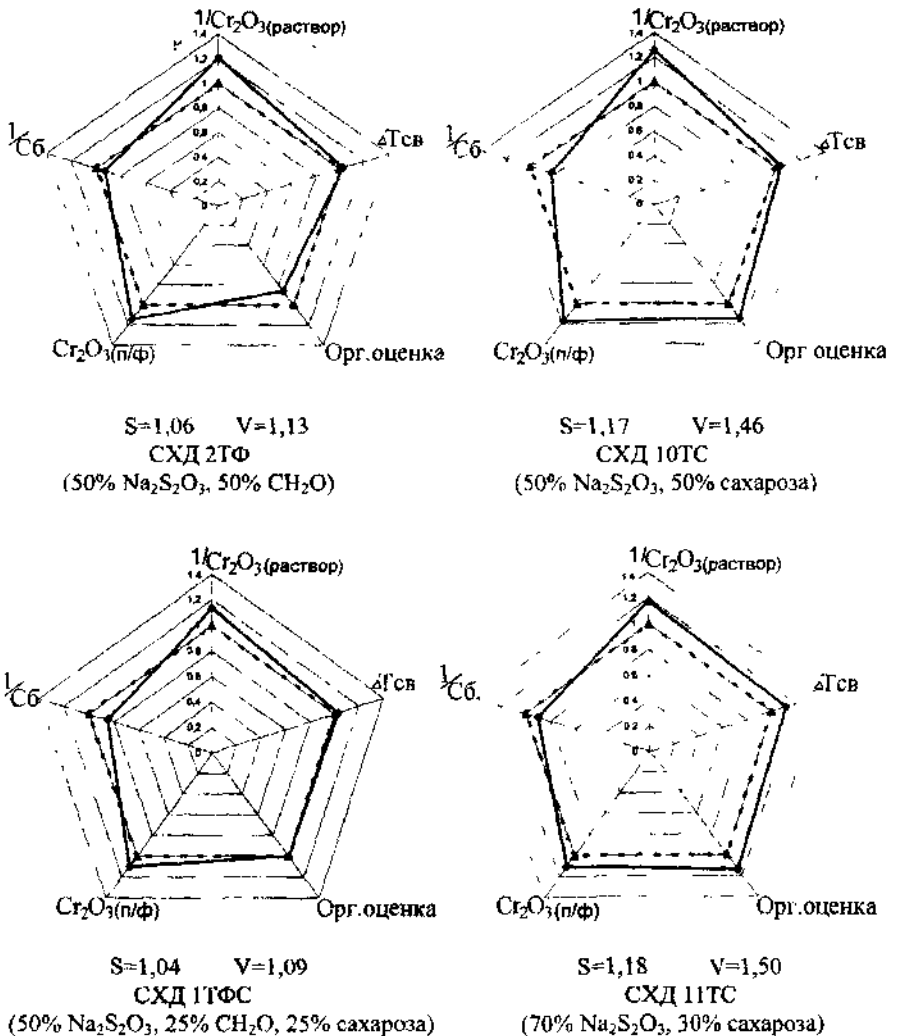


Рис. 4. Комплексная сравнительная оценка опытных партий СХД АЗХС

Таблица 2. Показатели качества СХД и их характеристики

№ п.п.	Обозначение единичного показателя	Характеристика показателя	Величины показателей для различных партий СХД-АЗХС				
			СХД 1ТФ (контр.)	СХД 2ТФ	СХД 10ТС	СХД 1ТФС	СХД 11ТС
1	1/Сг <sub>2</sub> О <sub>3</sub> (раствор)	Величина, обратная остаточному содержанию Сг <sub>2</sub> О <sub>3</sub> в отработанном дубильном растворе Кожевенно-технологический и экологический показатель.	1	1,207	1,258	1,135	1,175
2	ΔТсв	Изменение температуры сваривания кожевенного полуфабриката Рассчитан по формуле ΔТсв=(Тсв <sub>2</sub> Ф-Тсв <sub>1</sub> Ф)/Тсв <sub>1</sub> Ф	1	1,027	1,040	1,027	1,120
3	Орг. оценка	Органолептическая оценка хромированного полуфабриката экспертной комиссией.	1	0,857	1,143	1,000	1,143
4	Сг <sub>2</sub> О <sub>3</sub> (п/ф)	Содержание Сг <sub>2</sub> О <sub>3</sub> в хромированном полуфабрикаты после дубления	1	1,146	1,174	1,098	1,105
5	1/Сб	Величина, обратная полной производственной себестоимости СХД (по данным АЗХС)	1	0,93	0,83	0,85	0,90
6	S	Результирующий показатель – площадь лепестковой диаграммы. Характеризует оптимальность сочетания единичных показателей качества СХД. Зависит от взаимного расположения единичных показателей на диаграмме. Вычисляется по формуле: $S_{opt} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot x_{(i)}}{n}$ где n - количество единичных показателей; x <sub>i</sub> - их величины; x <sub>i</sub> ≠x <sub>j</sub>	1	1,058	1,171	1,038	1,182
7	V	Результирующий показатель – произведение величин x <sub>i</sub> показателей. Не зависит от взаимного расположения единичных показателей на диаграмме.	1	1,132	1,457	1,088	1,496

По оценке площадей лепестковых диаграмм оптимальными СХД из исследованных следует признать дубители, полученные по бесформалиновой технологии с последовательным восстановлением Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сахарозой.

Для оперативной оценки качества СХД без проведения полномасштабных кожевенно-технологических испытаний было предложено определять такие дополнительные характеристики СХД, как: растворимость в воде при концентрации 35 г/дм<sup>3</sup> по Сг<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, ионный состав комплексных соединений хро-

ма (III), коэффициент связывания хрома (III) в кожевенном полуфабрикате и средневзвешенный размер частиц в растворах дубителя. В таблице 3 приведены результаты аналитических исследований опытных дубителей АЗХС. Для сравнения приведены результаты анализов дубителей производства фирмы «Bayer» (Chromosal BF) и Новотроицкого завода хромовых соединений (НТЗХС-40).

Таблица 3. Аналитические характеристики СХД

СХД	Растворимость СХД при 35 г/дм <sup>3</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Ионный состав СХД, %			Коэффициент связывания дубителя, К <sub>св</sub>	Средневзвешенный размер частиц дубителя, г, нм
		[Cr <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	[СОН] <sup>2+</sup>	[Cr <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]		
1ТФ	98,2	33,2	32,3	34,5	0,55	2,13
2ТФ	98,0	36,3	40,4	23,3	0,60	1,29
10ТС	98,2	41,2	40,7	18,1	0,65	1,02
1ТФС	98,5	36,1	29,6	34,3	0,62	1,82
11ТС	98,7	39,6	40,2	20,2	0,72	1,11
Chromosal BF	98,6	38,9	43,1	18,0	0,65	0,98
НТЗХС -40	98,2	34,0	31,6	34,4	0,55	1,98

Из представленных данных следует, что на комплекс кожевенно-технологических характеристик СХД наибольшее влияние оказывает содержание комплексных ионов [Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. С повышением их содержания в первую очередь возрастает коэффициент связывания и выбирасмость СХД из дубильного раствора.

С увеличением содержания незаряженного комплекса [Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] возрастает концентрация в растворе частиц большего размера и уменьшается коэффициент связывания, соответственно происходит снижение кожевенно-технологических характеристик СХД.

Таким образом, анализ ионного состава, коэффициента связывания и размера частиц в растворе позволяет провести предварительную оценку кожевенно-технологических свойств СХД.



## Разработка технологии промышленного производства СХД с улучшенными свойствами

На основании анализа влияния параметров синтеза СХД на их свойства были выявлены ранее не учтенные факторы, определяющие свойства сухих дубителей, и сформулированы требования к исходному сырью и производственному процессу, что позволило разработать технологию получения СХД с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами.

Основными модифицированными стадиями производства СХД с улучшенными дубящими свойствами были определены:

- растворение, деоксоляция и деолификация ХХ в расчетном количестве серной кислоты;
- корректировка основности введением в раствор ХХ непосредственно перед восстановлением расчетного количества  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;
- двухстадийное восстановление хрома (VI) с использованием на первой стадии  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , на второй стадии – органического восстановителя (сахарозы).

Были разработаны производственные схемы расчетов проведения каждой указанной стадии и определены соответствующие нормативные показатели. Особое внимание уделено реализации разработанной технологии на действующем оборудовании АЗХС.

Стадии восстановительного осаждения хромихроматов, а так же сушки и размола готового СХД изменениям не подвергали.

Разработанная технология промышленного производства СХД с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами была реализована с использованием модернизированной схемы каскадного восстановления АЗХС.

Производственная проверка разработанного технологического регламента на АЗХС показала, что:

- синтезированные сухие хромовые дубители обладают высокой растворимостью (99,3 %), низким содержанием нерастворимого остатка (менее

0,05 %), низким содержанием свободной  $H_2SO_4$  (0,98-0,99 %), средней степенью олификации (60-70 %);

- технологический регламент обеспечивает полное восстановление хрома (VI), что подтверждается отсутствием  $CrO_3$  в СХД;

- разработанный технологический регламент промышленного выпуска СХД нового поколения на базе хромихроматов может быть реализован в условиях АЗХС.

### Исследование влияния температурно-временных факторов на свойства СХД

В ходе проведения работы было обнаружено, что свойства СХД значительно изменяются с течением времени, особенно при повышенных температурах. Для выявления зависимости свойств сухих дубителей от длительности и температуры выдержки, образцы СХД, полученные из хромихроматов по стандартной заводской и разработанной технологиям, обладающих хорошими кожевенно-технологическими свойствами (таблица 4), подвергали «искусственному старению» (при температурах от 20 до 50 °С и продолжительности испытаний до 10 суток) и последующему химическому анализу и исследованию кожевенно-технологических свойств.

Таблица 4. Характеристики СХД 6ТФ и 14ТС

СХД	Состав и свойства СХД			Характеристика дубильных растворов и кожевенного полуфабриката после дубления					
	Растворимость в воде при 25 г/дм <sup>3</sup> $Cr_2O_3$ , %	Нерастворимый остаток, %	Степень олификации, %	Содержание $Cr_2O_3$ в р-ре, г/дм <sup>3</sup>	Содержание $Cr_2O_3$ в п/ф, %	Основность на волокне, %	Содержание свободной кислоты, %	Темп сваривания $T_{св}$ , °С	Усадка при $T_{св}$ , %
6ТФ	99,2	0,04	66,6	4,60	3,04	46,2	0,55	94,0	3
14ТС	99,3	0,06	64,2	2,42	3,48	35,4	0,62	103	2

На рисунке 5 представлены результаты исследования устойчивости к выдержке при повышенных температурах образцов СХД 40 %-ной основности на базе хромихроматов двух производственных партий: СХД АЗХС, получен-

ных с применением тиосульфата и формалина (6ТФ) и тиосульфата и сахарозы (14ТС).

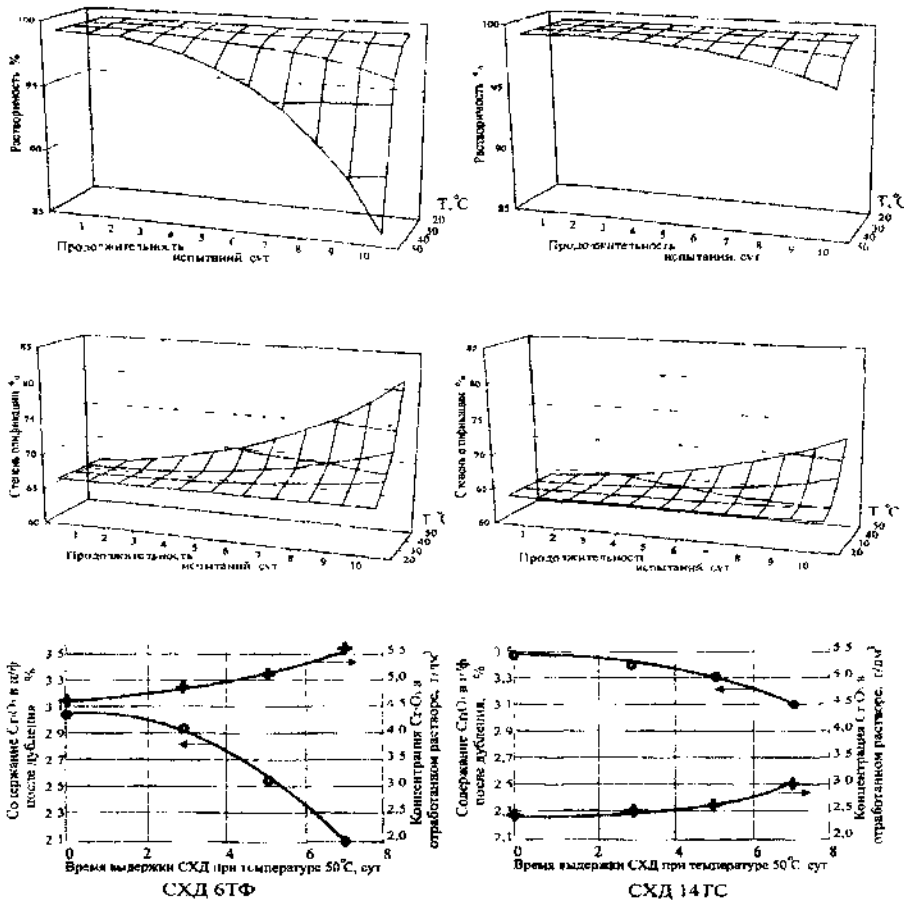


Рис.5. Влияние «искусственного старения» на изменение растворимости, степени олификации СХД и на выбираемость хрома (III) в процессе дубления

Анализ полученных результатов показал, что при выдержке СХД при повышенных (порядка 40-50°C) температурах уже на 3-5 сутки происходит резкое ухудшение свойств стандартного СХД ТФ, что делает его непригодным к использованию. Стабильность СХД, полученного по разработанной техноло-

гии, заметно выше – ухудшение свойств наступает только на 7-10 сутки при тех же температурах. При этом следует отметить, что контрольные образцы СХД, хранившиеся при температуре  $20 \pm 2$  °С более 3-х месяцев практически не изменили своих характеристик.

Причиной снижения растворимости является увеличение степени олификации хромовых комплексов и рост их молекулярной массы. Большая стабильность СХД ТС, по-видимому, связана не только с заменой формалина сахарозой в процессе восстановления, но и с пониженным содержанием сульфатов в исходных хромихроматах, что способствует образованию термоустойчивых стабильных комплексов хрома (III)

### **Оценка кожевенно-технологических характеристик опытных СХД в производстве кож для верха обуви из шкур КРС**

В условиях опытного цеха ЗАО «Рускон», в производственных условиях ЗАО «Бокос» и ЗАО «Кожа-Сервис» были проведены сопоставимые испытания кожевенно-технологических характеристик опытно-промышленных партий СХД АЗХС – 13ТС и 14ТС (двухстадийное восстановление - 70 %  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 30 % сахароза) и серийных дубителей фирмы «Байер», АЗХС и ИТЗХС в качестве контрольных (к). Их основные характеристики приведены в таблице 5.

Таблица 5. Основные характеристики СХД, использованных при опытно-промышленных испытаниях

№ п/п	Обозначение СХД	Содержание $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , %	Основность, %		н о, %	Растворимость в воде (при 25 г/дм <sup>3</sup> $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), %	Степень олификации, %
			по Шорлеммеру	оксалатным методом			
1	13ТС	26,4	32,9	30,94	0,03	99,3	77,4
2	14ТС	26,1	40,1	37,87	0,07	99,3	70,3
3	7ТФ(к)	25,6	34,3	33,1	0,04	99,0	70,8
4	8ТФ(к)	25,5	39,4	37	0,03	99,0	69,7
5	ИТЗХС-33(к)	26,7	34,0	-	0,06	-	72,1
6	ИТЗХС-40(к)	27,0	40,0	-	0,07	-	74,2
7	Chromosal В (к)	25,6	33,0	-	0,04	99,5	68,2
8	Chromosal ВF(к)	25,2	42,0	-	0,04	99,5	69,6

Для определения оптимального расхода опытных СХД проводили экспе-

риментальное дубление кож различными СХД при их расходе в количестве 5; 6; 7 и 8 % технического продукта от массы голя или в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , соответственно: 1,25; 1,5; 1,75 и 2,0 % (рисунок б).

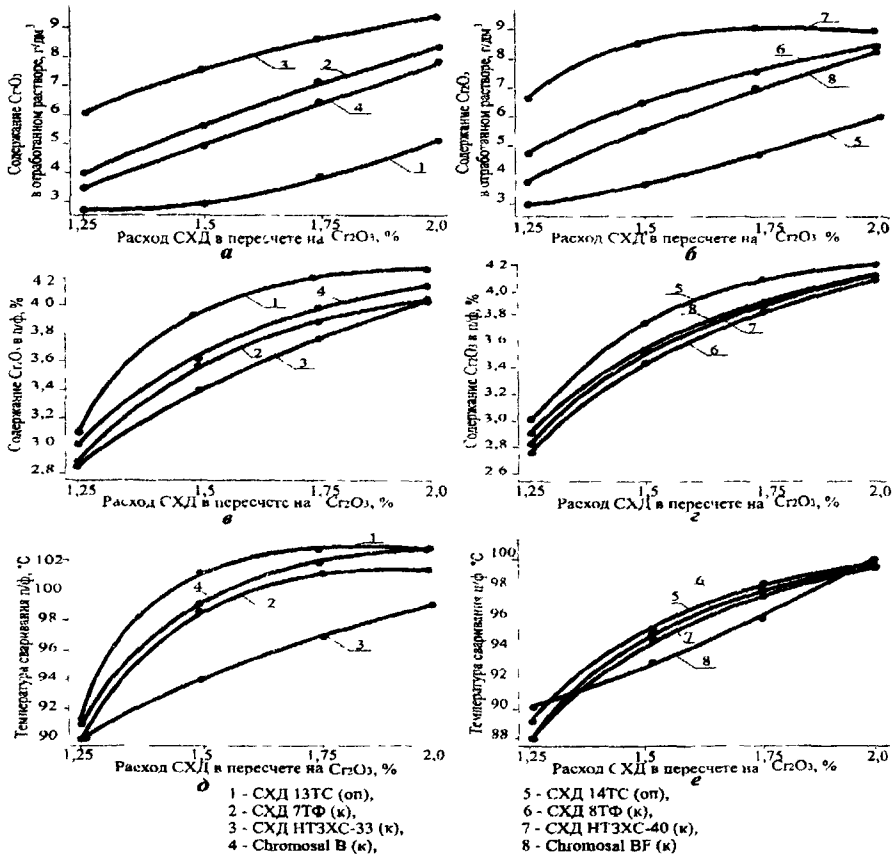


Рис.б. Влияние расхода СХД на:

- выбираемость хрома из дубильного раствора для СХД основностью 33%(а) и 40%(б);
- содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в хромированном п/ф для СХД основностью 33%(в) и 40%(г);
- температуру сваривания хромированного п/ф для СХД основностью 33%(д) и 40%(е)

Все преддубильные процессы и операции, как и все последующие после хромового дубления, проводили для опытных и контрольных вариантов дубления по одинаковым стандартным производственным методикам.

Исследования кожевенно-технологических характеристик опытных СХД

позволили сделать вывод об их более высокой, по сравнению со стандартными, реакционной дубящей способности. Анализ полученных результатов показал, что опытные СХД ТС не уступают по своим кожевенно-технологическим характеристикам зарубежным аналогам («Байер») при расходе СХД в количестве 5-8 % от массы голя (1,25-2,0 % в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). При этом оптимальный расход для опытных СХД был определен в количестве 6 % от массы голя (1,5 % в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), поскольку при указанном расходе обеспечивались необходимые кожевенно-технологические характеристики полуфабриката и минимальное остаточное содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в отработанном растворе.

В настоящей работе было выявлено влияние длительности стадии диффузии дубителя в голье (стадии «прокраса») для различных видов СХД на характеристики хромированного полуфабриката, включая выход по площади полуфабриката «краст», а так же на остаточное содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в дубильном растворе. Результаты проведения сравнительных кожевенно-технологических испытаний показали, что независимо от типа СХД и его основности, оптимальная продолжительность стадии диффузии дубителя в голье составляет 4 часа. Уменьшение этого времени приводило к ухудшению основных показателей, определяющих эффективность дубления – содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в хромированном полуфабрикате, содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в отработанном дубильном растворе и выход по площади полуфабриката «краст» из 1 кг голя. Увеличение продолжительности «прокраса» свыше 4-х часов не приводило к заметному улучшению вышеперечисленных показателей.

Для сравнительной оценки СХД был проведен анализ послойного распределения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в кожевенном полуфабрикате после основного хромового дубления. На рисунке 7 представлены результаты проведения стратиграфического анализа кожевенного полуфабриката, полученного с применением опытного дубителя СХД 14ТС, и контрольных дубителей: 8ТФ, НТЗХС-40 и Chromosal BF при проведении процесса дубления с расходом СХД 1,5 % по  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и длительностью стадии «прокрас» 4 часа. После повышения основности ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  –

1,5-1,8%) продолжали дубление в течение 7 часов.

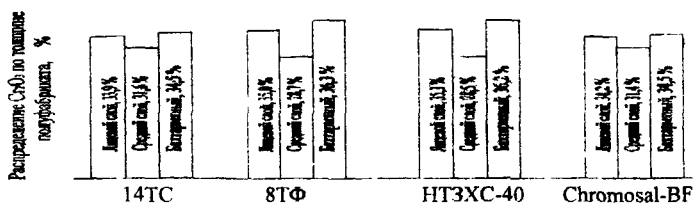


Рис. 7. Влияние типа применяемого СХД на равномерность распределения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по толщине полуфабриката

Из представленных диаграмм следует, что опытный дубитель превосходит серийные дубители производства АЗХС и НТЗХС по равномерности распределения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по толщине полуфабриката и не уступает лучшим зарубежным образцам СХД (Chromosal BF) по этому же показателю.

На основании полученных данных были определены требования к технологии применения опытных СХД АЗХС и проведены производственные испытания, результаты которых показали, что наибольшее различие между опытными и контрольными СХД наблюдается по содержанию  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в отработанных дубильных растворах – при использовании опытных СХД содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в отработанных растворах в 2-3 раза ниже, чем при использовании серийных дубителей АЗХС и НТЗХС. При этом содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в кожевенном полуфабрикате опытных партий на 5-20 % выше, чем в контрольных, также выше показатели основности на волокне и температуры сваривания. Кроме того, для полуфабриката «краст» наблюдалось увеличение показателя «выход по площади» на 3-5 % и некоторое увеличение прочностных характеристик (в среднем на 6 %) относительно полуфабриката, выработанного с использованием серийных дубителей.

Планируемая экономическая эффективность при выпуске 1 млн.дм<sup>2</sup> кож для верха обуви из шкур КРС при дублении с использованием СХД с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами составляет 196 500 рублей, включая в себя как оценку эффективности от сокращения усадки площади кожи при дублении, так и оценку эффективности от сокращения расхода СХД.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан научно-обоснованный способ промышленного синтеза сухих хромовых дубителей (СХД) с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами и стабильными физико-химическими показателями, а так же технология их применения при дублении кож.

2. Выявлено, что одним из важнейших факторов, определяющих комплекс кожевенно-технологических характеристик дубителей, является концентрация сульфатов в исходном хромихроматном сырье. Показано, что увеличение содержания сульфатов в водной дисперсии производственных хромихроматов свыше 6 % приводит к резкому снижению выбираемости хрома (III) в процессе дубления и появлению зеленой окраски полуфабриката «вет-блю».

3. Выявлено влияние природы восстановителей на комплекс кожевенно-технологических характеристик дубителей. По результатам комплексной оценки кожевенно-технологических характеристик дубителей разработаны способы восстановления, обеспечивающие оптимальные свойства СХД.

Показано, что наилучший дубитель может быть получен при двухстадийном способе восстановления хромихроматов с использованием последовательно тиосульфата натрия и сахарозы. Исключение из производственного цикла высокотоксичного и запрещенного к применению в ряде стран формалина позволило получить экологически безопасный СХД, обладающий конкурентоспособностью на мировом рынке.

4. Выявлены и проанализированы температурно-временные факторы, определяющие ухудшение свойств («старение») сухих хромовых дубителей. Определены требования к условиям транспортировки и хранения СХД.

5. По результатам выполненных исследований, на основании анализа процессов полного растворения хромихроматов, их деоксоляции, деолификации и двухстадийного восстановления разработан технологический регламент получения сухого хромового дубителя с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами. Указанный регламент апробирован с положи-



тельными результатами на Актюбинском заводе хромовых соединений (АЗХС). При производственной проверке выявлена возможность реализации в условиях АЗХС разработанного технологического регламента получения СХД с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами.

Синтезированные сухие хромовые дубители с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами апробированы в производственных условиях: ЗАО «Кожа-Сервис» (г.Рязань), ООО «Легхим» и ЗАО «Бокос» (г.Богородск).

6. В результате производственных проверок установлено, что при использовании СХД с улучшенными свойствами для основного дубления:

- сокращается на 25 % их расход по сравнению с общепринятой технологией;
- повышается на 5-7 % температура сваривания хромированного полуфабриката после отжима и пролежки;
- снижается в 2,5 раза содержание  $Cr_2O_3$  в отработанных дубильных растворах;
- в зависимости от характеристик кожевенного сырья увеличивается на 3-5 % выход по площади полуфабриката «краст» из 1 кг голяя;
- повышаются в среднем на 6 % предел прочности при растяжении и напряжение при появлении трещин лицевого слоя полуфабриката «краст».

7. Рассчитана экономическая эффективность при выпуске 1 млн  $dm^2$  кож для верха обуви из шкур КРС при дублении с использованием СХД с улучшенными свойствами, которая составляет 196 500 рублей.

#### **Материалы диссертации опубликованы:**

1. Ярутич А.П., Зурабян К.М., Макаров-Землянский Я.Я. Гидратированные хромхроматы – перспективное вторичное сырье в производстве хромовых дубителей. Тез. докл. междунар. науч.-тех. конф. «Актуальные проблемы, науки, техники и экономики легкой промышленности». – М.: МГУДТ, 2000. – С.152-153.

2. Ярутич А.П., Макаров-Землянский Я.Я., Зурабян К.М. Хромхроматный

способ получения дубителя. Тез. докл. межвуз. науч.-техн. конф. «Современные проблемы текстильной и легкой промышленности». – Ч.1, М.: РосЗИТЛП, 2000. – С. 112.

3. Ярутич А.П., Макаров-Землянский Я.Я. Предупреждение образования кислых сульфатов хрома (III) при синтезе хромовых дубителей. Тез. докл. межвуз. науч.-тех. конф. «Современные проблемы текстильной и легкой промышленности» – Ч.2, М.: РосЗИТЛП, –2002. – С.8.

4. Ярутич А.П., Хаустов В.Д., Макаров-Землянский Я.Я. Синтез химически безопасного хромового дубителя с улучшенными кожевенно-технологическими свойствами. // Сб. тез. докл. V межрег. науч.-практ. конф. «Развитие меховой промышленности России» – М.: НИИМП, 2003. – С.18-19.

5. Ярутич А.П., Хаустов В.Д., Макаров-Землянский Я.Я. Обоснование выбора восстановителя при получении хромовых дубителей // Сб. науч. тр. «Новое в меховом производстве». – М.: НИИМП, 2003. – С.23-28.

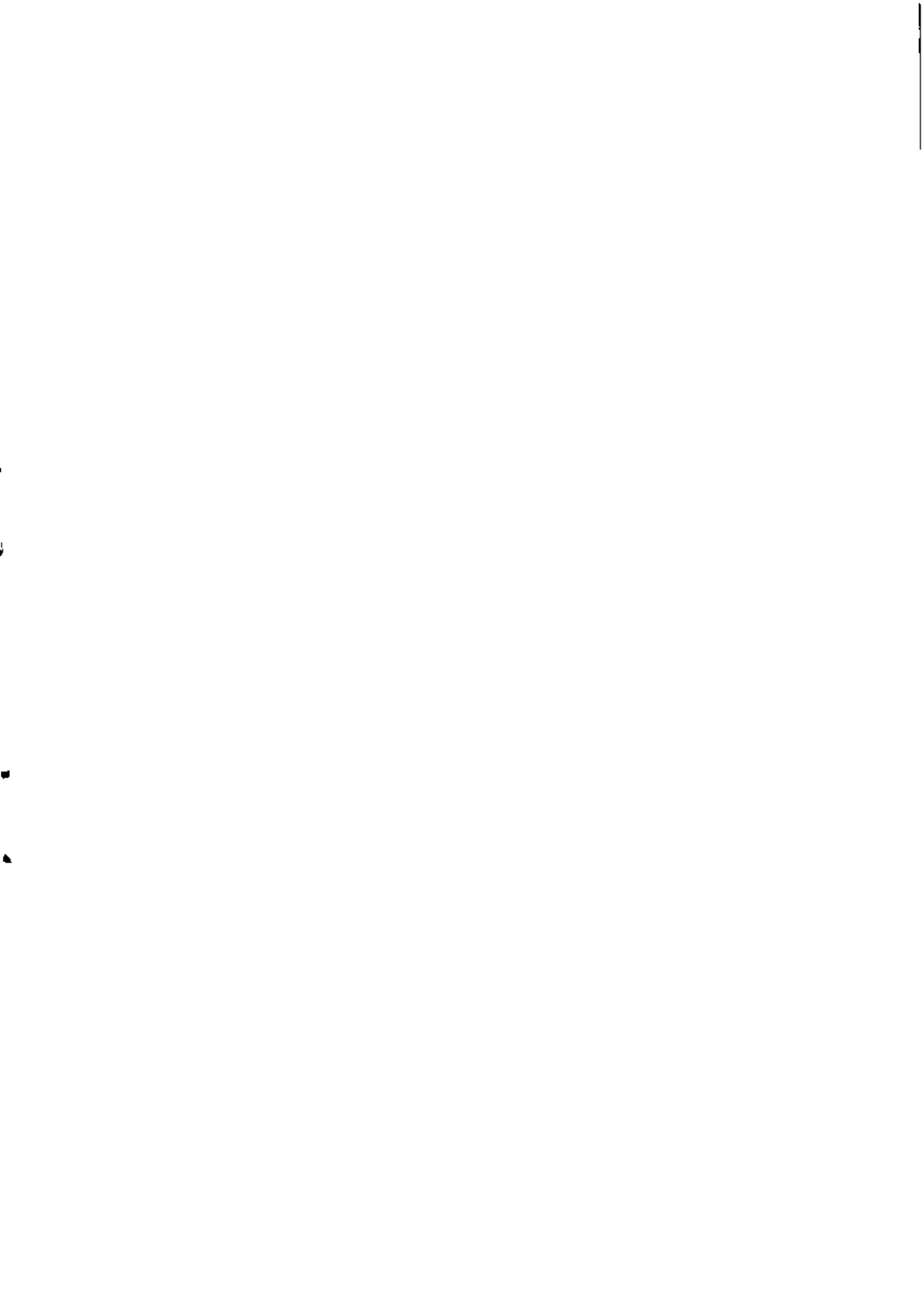
6. Ярутич А.П., Макаров-Землянский Я.Я., Борзакова С.С. Растворимость – важнейший показатель стабильности сухих хромовых дубителей. // Актуальные проблемы современной науки. – М.:Спутник Плюс–2003. – №6.–С.146-152.

7. Зурабян К.М., Макаров-Землянский Я.Я., Ярутич А.П. и др. «Дерма натуральной кожи и мехового полуфабриката и способы их выработки». Патент на изобретение №2206620. Бюлл. изобр. № 17, 2003.

8. Ярутич А.П., Зурабян К.М., Макаров-Землянский Я.Я. Синтез устойчивого к старению сухого хромового дубителя. // Сб. тез. и докл. VI межрег. науч.-практ. конф. «Развитие меховой промышленности в России» – М.: НИИМП, 2004. – С. 23-30.

9. Ярутич А.П., Зурабян К.М., Макаров-Землянский Я.Я. Ионный состав – важная химико-аналитическая характеристика хромовых дубителей // Тез. докл. межвуз. науч.-тех. конф. «Современные проблемы текстильной и легкой промышленности», Ч.1 – М.:РосЗИТЛП, – 2004. – С.113.

Ротапринт МГУИТ. Заказ № 32. Тираж – 70 экз.



**№ - 6 9 4 1**

РНБ Русский фонд

2006-4

4287