

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛИНИСТЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
В ТЕХНОЛОГИЯХ ПРОИЗВОДСТВА КОЖИ И МЕХА**

**Сакалова Галина Владимировна, д.т.н., профессор**

**Винницкий государственный педагогический университет**  
Sakalova Halyna, doctor of technical sciences, sakalovag@gmail.com  
Vinnytsia Mikhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University

*Работа посвящена решению актуальной проблемы очистки промышленных сточных вод кожевенного производства от ионов хрома (III) за счет использования природного и модифицированного бентонита. Были проведены исследования по использованию отработанного бентонита в процессах дубления и наполнения.*

**Ключевые слова:** адсорбция, бентонит, ионы хрома(III), модификация, хромовый полуфабрикат.

Загрязнение сточных и поверхностных вод ионами хрома остается серьезной экологической проблемой, которая не имеет на сегодняшний день достаточно эффективного решения. Несмотря на большое количество научных исследований, разработанные на их основе технологии не нашли широкого применения, как недостаточно эффективные, и которые не дают возможности достичь необходимой глубины очистки. Остается актуальной и проблема очистки сточных вод кожевенного производства, поскольку соли хрома (III) используются для дубления кожи, при этом максимальная степень отработки дубителя составляет только 90%.

С целью предупреждения загрязнения окружающей среды сточными водами промышленных предприятий перспективными являются сорбционные технологии. На сегодняшний день накоплен значительный опыт по использованию природных глин и их модифицированных форм для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Анализ последних публикаций показал, что важным направлением научных исследований также является определение эффективных способов регенерации и путей утилизации сорбентов, которые предварительно были использованы в качестве сорбентов при очистке сточных вод. Ведь утилизация сорбционных материалов помогает не только уменьшить техногенную нагрузку на окружающую среду, но и усовершенствовать технологии создания альтернативных материалов в результате применения высококачественного глинистого материала.

Сегодня отработанные высокодисперсные минералы широко используются во многих отраслях народного хозяйства, в том числе и для производства различных товаров широкого потребления. Но исследования по использованию отработанных глинистых сорбентов в процессах производства кожи достаточно ограничены. В основе их применения лежат специфические коллоидно-химические свойства, обусловленные кристаллическим строением минералов.

Химический состав и особенности кристаллической структуры высокодисперсных минералов по отношению алюмо - и кремнекислотных слоев подразумевает комплекс их сорбционных, обменных, коагуляционных свойств и способность к диспергированию. Актуальность исследований для кожевенного производства можно объяснить также необходимостью утилизации сорбентов, использованных для очистки сточных вод, в частности для отработанных вод дубильного и отделочного цехов со значительным содержанием ионов хрома (III) .

**Цель работы:** исследование эффективности очистки сточных вод от ионов хрома(III) сорбентом бентонитом. Определена возможность применения дисперсий отработанного бентонита для обработки кожевенного полуфабриката для повышения ресурсосбережения и экологичность производства.

В кожевенном производстве наиболее концентрированными считают сточные воды после дубления, они составляют 1% общих расходов воды, имеют кислую реакцию, pH от 3 до 6,5. Такие сточные воды содержат максимально, г/дм<sup>3</sup>: плотного осадка 170, хлоридов 15, сульфатов 22, оксида хрома 5.

К сильно загрязненных сточных вод также относят отработанные растворы после додубливания, которые также содержат значительное количество солей хрома (в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  максимумно  $3\text{г/дм}^3$ ). Объем таких стоков примерно такой же, что и после дублирования.

Предыдущие исследования позволяют утверждать [1], что использование сорбционных методов наиболее эффективно при исходном содержании ионов хрома  $1-1,5\text{ г/дм}^3$ . Рекомендуется предварительная очистка сточных вод, включая стадию отстаивания, фильтрования и реагентного осаждения известью с последующим удалением образовавшегося осадка [2].

Образующийся фильтрат содержит около  $1\text{ г/дм}^3$  ионов хрома и  $5\text{ г/дм}^3$  хлорид - ионов.

Проводили исследования по эффективности очистки модельных растворов, содержащих ионы хрома  $1\text{ г/дм}^3$  (вариант 1) и  $1\text{ г/дм}^3$  ионов хрома и дополнительно  $3\text{ г/дм}^3$  хлорид-ионов (вариант 2) методом идеального вытеснения. Выбранный метод проведения очистки с неподвижным слоем сорбента дает большее насыщения глинистого адсорбента ионами тяжелого металла, а также возможность простого регулирования степени насыщения путем дозирования точных объемов загрязненных вод через определенное количество сорбента.

Можно утверждать, что природный бентонит быстрее насыщается ионами хрома по варианту 1. Так, при расходе природного бентонита  $20\text{г}$  его полного насыщения мы достигаем при объемных расходах воды по варианту 1 более  $1000\text{ мл}$ , в случае варианта 2 объемы очищенных сточных вод будет в  $1,5$  раза больше.

Исследование эффективности очищения модельных растворов указывают, что в целом наблюдаем одинаковый характер зависимостей при поглощении адсорбентом ионов хрома; адсорбция с неподвижным слоем сорбента при двух вариантах происходит постепенно и имеет равномерно накопительный характер (Таблица 1).

Таблица – Показатели эффективности адсорбции при разных составах модельных растворов

Вариант	Время загрузки (t), мин.	Эффективный объем (V), мл	Общий объем ( $V_3$ ), мл	Динамическая обменная ёмкость (Т)	Степень очистки $\alpha$ , %	
					$\alpha_{\text{эф}}$	$\bar{\alpha}$
1	630	500	1000	0,025	95,95	53,94
2	930	500	1500	0,024	83,14	42,04

Разница в степени поглощения ионов хрома нивелируется разными объемами сточных вод при одинаковом расходе бентонита. Значение динамической обменной ёмкости сорбента будет почти одинакова по двум вариантам.

Результаты определения содержания ионов хрома в отработанном сухом сорбенте проводили по известной методике [3]. Практически содержание ионов металла в образце глины составляет  $95-97\%$  от рассчитанного значением  $\text{Cr}^{3+}$ .

Учитывая структурные особенности и коллоидно-химические свойства высокодисперсных минералов, в частности бентонита, возможно использовать их в качестве наполнителей хромового полуфабриката и регулировать формирование структуры дермы при производстве кож в зависимости от их целевого назначения [4]. В работе [5] было исследовано возможность эффективного использования бентонита, специально модифицированного солями хрома в процессах наполнения, дублирования и додубливания кожевенного полуфабриката. Учитывая структурные особенности и коллоидно-химические свойства высокодисперсных минералов, исследована возможность использования бентонита, насыщенного ионами хрома на стадии очистки сточных вод, в составе наполнителя хромового полуфабриката или для регулирования формирования структуры дермы при дублировании.

На диспергирование бентонита влияют следующие факторы: природа соли, выбранная для диспергирования и ее концентрация ( $C_s, \%$ ). Определяли степень набухания ( $D_s, \%$ ) водных дисперсий отработанного бентонита (а) и чистого бентонита (b) под влиянием солей: карбоната натрия  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , формиата натрия  $\text{HCOONa}$  и гексаметафосфата натрия  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Результаты исследований представлены на рисунке 1, и они указывают, что лучший уровень диспергирования достигается при использовании карбоната натрия, однако при использова-

нии гексаметафосфата натрия также возможно достичь достаточной степени набухания. Характер зависимостей для модифицированного и отработанного бентонита очень похож.

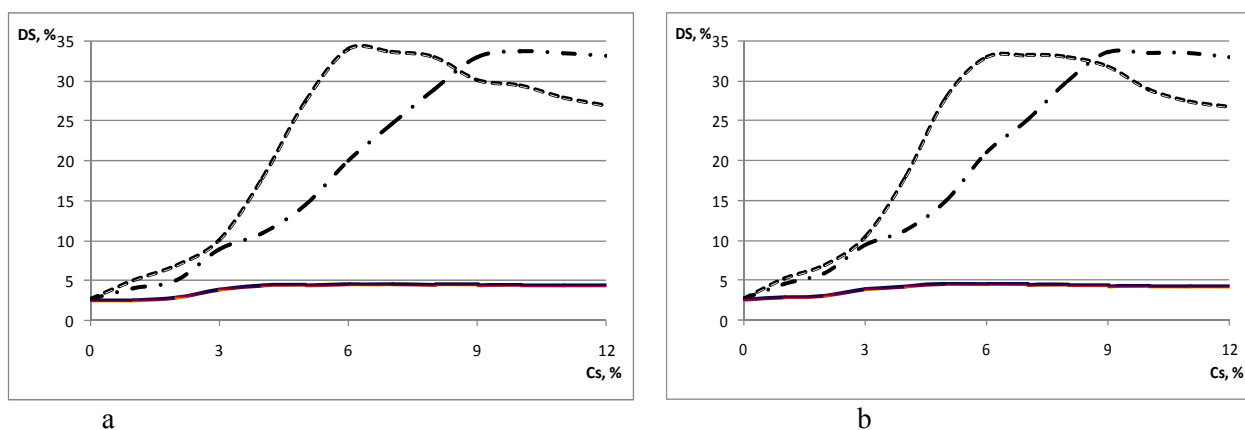


Рисунок 1. – Степень набухания водных дисперсий бентонита под влиянием солей  
 ----  $H_2CO_3$ ; - · -  $Na_6P_6O_{18} \cdot 6H_2O$ ; —  $HCOONa$

Поскольку влияние карбоната натрия на структурообразование дисперсии и диспергирование наиболее эффективно, его было выбрано для использования в дальнейших исследованиях. Для определения оптимальных расходов карбоната натрия определяли вязкость дисперсий при разных расходах соли. Результаты реологических исследований указывают, что самую высокую вязкость дисперсий достигают при расходе карбоната натрия 5,5-7% и при этом определяют максимальную степень диспергирования системы как с отработанным бентонитом, так и в случае его предварительного модифицирования.

Также определяли вязкость дисперсий с разной степенью насыщения ионами хрома. Результаты исследований представлены на Рисунке 2.

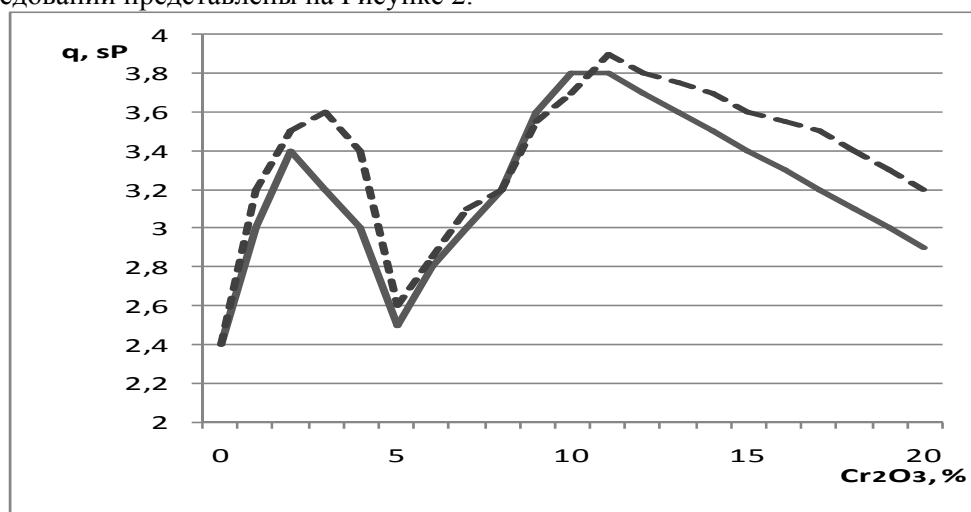


Рисунок 2. – Зависимость кинематической вязкости от содержания ионов хрома в бентоните:  
 — a ---- b

В целом, анализ зависимостей вязкости от расходов хрома свидетельствует о получении максимально разреженных дисперсий отработанного и природного бентонита при содержании в них соединений хрома 5-6%  $Cr_2O_3$  от массы монтмориллонита. При этом дисперсии характеризуются стабильным уровнем рН в пределах 3-4 при соответствующих затратах соединений хрома. Эффект разжижения можно объяснить адсорбцией ионов натрия и взаимным отталкиванием между частицами монтмориллонита.

Устойчивость адсорбции дисперсий оценивали путем их отстаивания в течение 30 минут при различных значениях рН, которые корректировали путем смешивания соответствующих ко-

личеств растворов HCl 0,02M, NaCl 0,02M и NaOH 0,02M. Полученные результаты свидетельствуют, что дисперсии на основе отработанного бентонита проявляют высокую устойчивость в широких пределах pH. Наблюдается определенный уровень расслоения при pH 2,5 и при pH 12. В последнем случае, вероятно, происходит гидролиз хромовых соединений, что подтверждено изменением окраски дисперсии. Таким образом, возможно рекомендовать использование дисперсий на основе отработанного бентонита в жидкостных процессах, происходящих в кислой (pH=3) и слабокислой (pH = 4,5 ÷ 5,6) средах.

Таким образом, представленные исследования подтвердили эффективность применения бентонитовых глин в технологических схемах очистки сточных вод после дубления кожевенного полуфабриката.

Определена возможность использования дисперсий отработанного бентонита с содержанием ионов хрома для дубления, додубливания и наполнения кожевенного полуфабриката при частичной замене соединений хрома. Применение дисперсий на основе отработанного бентонита с остаточным содержанием ионов хрома, диспергированных карбонатом натрия, способствуют эффективному формированию структуры кож хромового дубления.

#### Список использованных источников

1. Сакалова Г.В., Свергузова С.В., Мальованый М.С. Эффективность очистки сточных вод гальванического производства адсорбционным методом. Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. –2014. – №4. – С.153-156.
2. Myroslav Malovanyy, Olga Palamarchuk, Iryna Trach, Halyna Petruk, Halyna Sakalova, Khrystyna Soloviy, Tamara Vasylynych, Ivan Tymchuk, Nataliya Vronska, Adsorption Extraction of Chromium Ions (III) with the Help of Bentonite Clays. Journal of Ecological Engineering. – 2020. – №21(7). – P. 178–185.
3. G.V. Sakalova, T.M.Vasylynych, N.O. Koval, V.A. Kashchei, Investigation of the method of chemical desorption for extraction of nickel ions (II) from bentonite clays. Environmental problems. – 2017. – №2(4). – P. 187-190.
4. M.O. Maruhlenko, V.A. Palamar, O.R. Mokrousova, Structuration of derma collagen by modified dispersions of montmorillonite, Programme and abstracts of Baltic Polymer Symposium. – 2015. – P. 63-64.
5. O. Mokrousova, A. Danylkovich, V. Palamar, Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite. Revista de chemie. – 2015. – №66(3). – P. 353-357.