

С. В. Смирнова, Г. Н. Нуруллина

ПУТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА В СТОЧНЫХ ВОДАХ*Ключевые слова: хромовые красители, бихромат калия, лигносульфонаты, тиокарбамид, гидрохинон, сточные воды.*

В работе изучалась возможность снижения загрязнения сточных вод солями хрома при крашении шерсти с помощью добавок специально подобранных соединений к хромировочным ваннам на основе шестивалентного хрома. Их присутствие в красильных ваннах в 4-6 раз повышает скорость восстановления Cr (VI) и в 2-3 раза повышает скорость реакции комплексообразования, а также в 4-5 раз снижает количество Cr (VI) в остаточных ваннах.

Keywords: mordant dyestuffs, Potassium bichromate, lignosulphonates, thiocarbamide, hydroquinone, waste-water.

Possibility to decrease waste-water pollution with Chromium salts was studied by means of adding specially selected chemicals to the Cr (VI)-based mordant baths. These special chemicals made the rate of complexation be 4-6 times higher; at the same time residual Cr (VI) concentration became 4-5 times lower.

Введение

В настоящее время исключительно остро стоит проблема загрязнения водоемов стоками отделочного производства текстильной промышленности, в которых аккумулируется много опасных неиспользованных соединений [1]. Особенно актуальна задача снижения загрязнения сточных вод солями хрома для шерстяной отрасли, до сегодняшнего дня широко использующей в крашении хромовые красители. Большая часть хромовых красителей способна образовывать комплексы с различными металлами - алюминием, оловом, железом, медью, титаном. Однако лишь хромовые комплексы дают яркие и прочные окраски, что делает соли хрома единственными используемыми в практике крашения шерсти. При крашении хромовыми красителями в качестве протравного реагента используют соли шестивалентного хрома – бихромат калия или натрия. В образовании окрашенных хромовых комплексов участвуют катионы трехвалентного хрома, которые получают путем восстановления на стадии хромирования шестивалентного хрома до трехвалентного состояния [2]. При этом неиспользованный в реакции хром (VI) попадает в промстоки, загрязняя их. Хром относится к металлам, токсическое воздействие которого на человека зависит от степени его окисления. Соединения шестивалентного хрома значительно токсичнее соединений трехвалентного. В последние годы предписания, регламентирующие содержание солей тяжелых металлов в сточных водах, стали более жесткими; касаются они и шестивалентного хрома, поскольку он оказался чрезвычайно токсичен по отношению к микроорганизмам станций биологической очистки.

Возможны два варианта решения данной проблемы:

- проведение специальной обработки сточных вод,
- совершенствование стадии хромирования.

Наиболее простым и экономически выгодным является модернизация стадии хромирования, состоящая в рациональном использовании хромирующего агента, в применении препаратов, ускоряющих реакцию окисления бихромата калия и повышающих степень связывания ионов трехвалентного хрома волокном и красителем.

В настоящей работе исследовалась возможность снижения содержания соединений шестивалентного хрома в сточных водах при крашении шерсти хромовыми красителями путем добавки на стадии хромирования специально подобранных препаратов, обладающих восстановительными свойствами - лигносульфонатов различных марок (ЛСТ), тиокарбамида, гидрохина. Выбор вспомогательных веществ проводили на основании проведенных ранее исследований [3].

Экспериментальная часть

Обработке подвергалась шерстяная гребенная лента марки австралийский меринос 64к, процесс крашения осуществлялся периодическим способом, по температурно-временному режиму, описанному в [4]. В исследовании использовались красители, относящиеся к основным группам класса хромовых (азокрасители, антрахиноновый, производные салициловой кислоты). Красители предварительно очищались; степень чистоты, определенная методом элементного анализа, составляла 97,5% [5]. Контроль за изменением концентрации красителя осуществлялся спектрофотометрическим методом при длине волны, соответствующей максимуму поглощения исследованных красителей. Содержание бихромат-ионов в хромировочной ванне определялось посредством дифенилкарбазидного метода [6]. Кинетика реакции комплексообразования исследовалась при температурах 70, 80, 90 и 98⁰С (кювета с раствором помещалась в термостатированную ячейку). Все стадии процесса крашения проводились при pH 4,05 (ацетатный буфер) [7]. Обработка кинетической информации осуществлялась методами, принятыми в формальной кинетике.

Взаимодействие бихромата калия с исследованными хромовыми красителями хорошо описываются уравнением для реакции первого порядка по иону хрома. Это подтверждается линейностью зависимости логарифма концентрации красителя от времени протекания реакции. По экспериментальным данным кинетики рассчитаны эффективные константы скорости процесса комплексообразования ($K_{эфф}$). В таблице 1, в качестве примера приведены эффективные константы процесса хромирования

красителя хромового синего 2 К в присутствии исследованных препаратов.

Таблица 1 - Эффективные константы скорости реакции комплексообразования красителя в присутствии восстановителей

№	Соединения хрома	$K_{эфф} \cdot 10^{-4} (с^{-1})$ при температуре раствора			
		70 ⁰ С	80 ⁰ С	90 ⁰ С	98 ⁰ С
1	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,520	1,010	1,535	2,675
2	K ₂ Cr ₂ O ₇ в присутствии тиокарбамида	2,287	4,183	5,921	9,400
3	K ₂ Cr ₂ O ₇ в присутствии ЛСТ Na (м.А)	0,750	1,213	2,405	4,242
4	K ₂ Cr ₂ O ₇ в присутствии ЛСТ Na (м.Е)	0,727	1,183	1,921	3,800
5	K ₂ Cr ₂ O ₇ в присутствии ЛСТ Na (м.В)	0,676	1,084	1,611	3,254
6	K ₂ Cr ₂ O ₇ в присутствии гидрохинона	0,580	1,023	1,589	3,053

Анализ данных таблицы 1 показал, что добавление в хромирующий раствор любого из интенсификаторов благоприятно влияет на протекание процесса взаимодействия красителя с ионами хрома (III) при всех температурах раствора – значения эффективной константы скорости возрастает в 1,5 – 4,5 раза. В присутствии добавок происходит более быстрый и полный перевод шестивалентного хрома в трехвалентное состояние, что приводит к значительному росту эффективной скорости реакции комплексообразования.

В реальном процессе крашения это должно привести к более полному протеканию реакции комплексообразования за ограниченное время технологического процесса, и, как следствие, к сокращению остатков соединений шестивалентного хрома в сточных водах. Были проведены эксперименты по изучению влияния времени хромирования на содержание остаточного хрома в растворе в присутствии добавок. Содержание бихромата калия в рабочем растворе - 0,5% от массы волокна, красителя – 3% от м.в.

Из рис. 1 отчетливо видно, что в присутствии лигносульфонатов повышается степень полезного использования хромирующего агента. Для полного истощения хромировочной ванны достаточно 10-20 минут обработки в присутствии добавок для всех исследованных групп хромовых красителей. Тогда, как после 25 мин. хромирования без добавки, как это принято в производственных условиях, бихромат калия используется лишь на 89%, на полное выбирание бихромат-ионов требуется не менее 60 мин. (рис. 1).

Использование интенсификаторов реакции комплексообразования открывает возможность осуществления процесса хромирования при пониженных температурах. Зависимость содержания шестивалентного хрома в остаточной ванне от температуры процесса хромирования шерстяного волокна, окрашенного ис-

следованными красителями представлена в табл. 2.

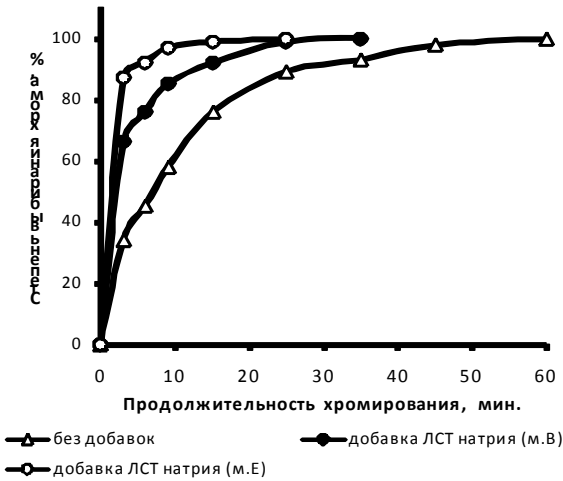


Рис. 1 - Зависимость содержания шестивалентного хрома в ванне от длительности обработки

Таблица 2 - Зависимость содержания шестивалентного хрома от концентрации восстановителя

Хромо- выйкраси- тель	Конц. ЛСТ, г/л	Время хроми- рования, мин.	Содержание шестивалентного хрома, мг/л, при температуре, °С		
			76	86	96
зеленый антрахино- новый	0	10	7,3	6,0	3,5
		25	5,2	3,4	0,8
	1,0	10	4,4	1,5	0,5
		25	2,3	0,2	0,2
	1,5	10	2,4	0,8	0,2
		25	0,9	0	0
синий 2К	0	10	8,0	6,6	3,8
		25	6,7	4,8	1,1
	1,0	10	6,1	3,0	1,2
		25	2,8	0,8	0
	1,5	10	5,5	2,4	0,5
		25	2,4	0,5	0
желтый К	0	10	7,0	6,0	1,9
		25	4,8	2,5	0,8
	1,0	10	3,0	1,5	0
		25	1,7	0,7	0
	1,5	10	2,2	0,4	0
		25	1,2	0	0

Из приведенных данных видно, что содержание остаточного шестивалентного хрома после 10 мин. хромирования при 96⁰С в 2-2,2 раза меньше, чем при 76⁰С. В присутствии лигносульфоната выбираемость хрома с повышением температуры процесса на 10⁰ возрастает в 6-7 раз.

Интенсифицирующее действие ЛСТ сохраняется и при пониженных температурах. Так, содержание остаточного хрома не превышает предельно допустимую концентрацию после 10 мин. хромирования окрашенного волокна в присутствии ЛСТ (1,5 г/л) при 86⁰С для всех исследуемых красителей или при 76⁰С в течение 25 мин. Можно отметить, что присутствие всех исследованных добавок в анали-

зируемых условиях в большей или меньшей степени обеспечивают допустимое содержание бихроматионов в остаточной хромировочной ванне. Учитывая 4-5-ти кратное дальнейшее разбавление остаточных ванн промывными, не содержащими токсичных соединений хрома, процесс хромирования можно считать экологически приемлемым. Таким образом, полученные данные позволяют высказать предположение о возможности снижения температуры хромирования.

Кроме того, исследованные соединения предохраняют краситель от окислительной деструкции. Это связано с редуцирующей способностью препаратов (содержание редуцирующих веществ, например, в ЛСТ натрия (м.Е) – 12%) – очевидно, они являются более сильным восстановителем, чем краситель, и реакция перехода хрома в трехвалентное состояние протекает за счет окисления функциональных групп исследованных ТВВ [4]. По силе интенсифицирующего воздействия на реакцию комплексообразования вспомогательные вещества можно представить рядом: тиокарбамид > лигносульфонаты > гидрохинон.

Заключение

Установленные закономерности послужат основой для создания интенсифицированной и экологически более чистой технологии крашения шерсти хромовыми красителями. Установлено, что присутствие в хромирующем растворе восстановителей (тиокарбамид и лигносульфонаты) ускоряет процесс комплексообразования в 2-3 раза, что способствует более быстрому и полному переходу шестивалентного хрома в трехвалентное состояние. Применение на стадии хромирования исследуемых добавок позволяет на 30-40% повысить полноту использования красителя и в 4-5 раз снизить содержание Cr (VI) в остаточных ваннах.

Кроме того, показано, что процесс хромирования в присутствии исследованных восстановителей можно проводить при пониженных температурах 76 – 86⁰С.

Работа выполнена на базе НИИ термодинамики и кинетики химических процессов при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части.

Литература

1. Абдуллин И.Ш. и др. Очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности на основе модифицированных композиционных мембран / И.Ш. Абдуллин, Е.С. Нефедьев, Р.Г. Ибрагимов, В.В. Парошин, О.В. Зайцева // Вестник Казанского технологического университета, 2013. -т.16. -№ 3. -С. 22-27.
2. Смирнова С.В. Комплексообразование в растворах хромовых красителей // Журнал прикладной химии, 2012. - т. 85. -№ 4. -С. 542-545.
3. Смирнова С.В. и др. Влияние лигносульфонатов на состояние хромовых красителей в растворе / С.В.Смирнова, И.А. Леднева, Б.Н. Мельников, А.Б. Кочергин //Текстильная химия, 1998. -№ 1 (13). -С. 28-32.
4. Смирнова С.В. Использование побочных продуктов переработки целлюлозы в крашении шерсти хромовыми красителями // Химия растительного сырья, 2013. - № 4. – С. 44-47.
5. Корчагин М.В., Соколова Н.М., Шиканова И.А. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. М.: Легкая индустрия, 1976. – С. 235-236.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1965. – С. 230.
7. Бриттон Х.Т.С. Водородные ионы. Л.: ОНТИ-химреотест, 1936. – С. 215.

© С. В. Смирнова – к.т.н., доц., ст. науч. сотр. каф. химической технологии волокнистых материалов Ивановского госуд. химико-технологического университета, smimovasv1961@mail.ru; Г. Н. Нуруллина – к.т.н., ст. препод. каф. моды и технологии КНИТУ.