



УКРАЇНА

(19) UA (11) 20686 (13) A

(51) C 14 C 3/06

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІДБез проведення експертизи по суті  
на підставі Постанови Верховної Ради України  
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується  
в редакції заявника

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЕКСТРАКТУ ДЛЯ ДУБЛЕННЯ

1

(21) 94076440

(22) 29.07.94

(24) 02.09.97

(46) 27.02.98. Бюл. № 1

(47) 02.09.97

(72) Бушков Володимир Миколайович, Федосеєнко Дмитро Володимирович

(73) Бушков Володимир Миколайович, Федосеєнко Дмитро Володимирович

(57) Спосіб одержання екстракту для дублення, шляхом обробки вихідної сировини, яка містить хром, відновником при пе-

2

ремішуванні і витримуванні одержаної суміші з послідуною коректирувкою содою по числу основності виробленого продукту, який відрізняється тим, що в якості вихідної сировини використовують відходи гальванічних виробництв I класу небезпечності, які містять хромовий ангідрид з домішками  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  сірчаної і азотної кислот, а в якості відновника використовують маточник пентаеритриту або форміатно-спиртовий пластифікатор.

Изобретение относится к способам получения хромового экстракта для дубления и может найти широкое применение в кожевенном производстве для химической обработки кожи и меха.

Известен способ получения хромового экстракта в виде сухого порошка [ТУ 6-18-107-71] путем восстановления бихромата в присутствии серной кислоты при перемешивании, концентрирования полученного раствора и сушки. В качестве восстановителя используют сернистый газ или сульфит натрия или формальдегид.

При использовании хромового оока, приготовленного из сухого хромового экстракта ухудшается его проникаемость в дерму. В этом случае для улучшения дубящих свойств необходимо добавлять различные вещества – соли карбоновых кислот, уротропин, сульфиты, что приводит к дополнитель-

ным затратам и усложняет технологию приготовления экстракта.

Наиболее близким к описываемому является способ получения хромового экстракта путем обработки исходного хромсодержащего сырья восстановителем при перемешивании, нагрева до кипения для удаления избыточного количества сернистого газа, выдержки полученной смеси и корректировки готового продукта по числу основности содой. В качестве исходного хромсодержащего сырья в способе используют бихромат, а в качестве восстановителя – сернистый газ, [Химия и технология кожи и меха. Под общ. ред. И.П. Страхова. М., "Легкая индустрия", 1964, с. 215-216].

Общим недостатком известных способов является то, что производство экстракта по ним является экологически вредным, так

(19) UA (11) 20686 (13) A

как сопровождается выбросом в атмосферу сернистого газа и хромосодержащей пыли.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования способа получения жидкого хромового экстракта, производство которого обеспечивает охрану окружающей среды, исключая вредные выбросы в атмосферу и утилизируя отходы, содержащие вредные компоненты, также отрицательно влияющие на экологию окружающей среды, используя их в качестве исходных компонентов для получения хромового экстракта.

Кроме того, способ позволяет получать жидкий дубитель, который можно использовать для намазного дубления, исключая дальнейшую очистку отработанных дубящих растворов.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения хромового экстракта, включающего обработку исходного хромосодержащего сырья восстановителем при перемешивании, выдержку полученной смеси и корректировку содой, согласно изобретения, в качестве исходного хромосодержащего сырья используют отходы гальванических производств первого класса опасности, а в качестве восстановителя используют маточник пентаэритрита или формиатно-спиртовой пластификатор.

Отходы гальванических производств первого класса опасности представляют собой раствор  $\text{CrO}_3$  (100–250 г/л) с примесями  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ .

Маточник пентаэритрита – отход производства пентаэритрита, содержащий полиспирты и пентаэритрит – 5–10%, муравьиную кислоту – 15–20% и воду.

Формиатно-спиртовой пластификатор соответствует ТУ 84 1067-85. В настоящее время используется в качестве добавки в производстве железобетонных конструкций и содержит – полиспирты 5–10%, формиат натрия 25%, сухой остаток 35% и воду.

Известно применение в качестве исходного хромосодержащего сырья в производстве жидкого хромового экстракта отходов химических производств, в частности, отхода производства изатина. Экстракт, полученный на основе такого сырья содержит в своем составе квасцы, использование которых в кожевенном производстве ограничено, так как последние медленно растворяются, требуют корректировки числа основности, хуже проникают и связываются с кожей по сравнению с сухими дубителями и экстрактами.

Способ осуществляют следующим образом.

В реактор загружают расчетное количество отходов гальванического производства первого класса опасности, предварительно определив содержание  $\text{CrO}_3$  в них. На 100 весовых частей  $\text{CrO}_3$  добавляют 100 (d=1,84) серной кислоты и подвергают перемешиванию. Полученную смесь обрабатывают восстановителем – маточником пентаэритрита или формиатно-спиртовым пластификатором, взятых в расчетном количестве (~170). Реакцию восстановления проводят, поддерживая бурное кипение реакционной массы путем регулирования подачи восстановителя. Полученный хромовый экстракт выдерживают в течение суток после его полного остывания, и корректируют число основности в продукте кальцинированной содой, добавляя необходимое количество частями при перемешивании. Количество соды рассчитывают по формуле

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,2 (A - a),$$

где  $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  – количество 100%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , которое необходимо добавить к 100 вес.ч.  $\text{CrO}_3$ , чтобы повысить число основности хромового экстракта от его первоначального значения "а" до требуемого "А".

На практике количество соды берут на 10–15% больше от расчетного, так как хромовый экстракт обладает буферными свойствами из-за наличия в нем примесей органических кислот.

Обработанный содой хромовый экстракт выдерживают в течение 1–3 суток и проводят контрольный анализ по числу основности.

Содержание формиата и продуктов окисления пентаэритрита в получаемом экстракте придает ему свойства, ускоряющие процесс дубления и повышающие температуру сваривания кожи.

**Пример 1.** В эмалированный реактор емкостью 2 м<sup>3</sup>, снабженный мешалкой и конденсатором заливают 400 л отработанного электролита хромирования с содержанием  $\text{CrO}_3$  130 г/л и 55 л серной кислоты с плотностью 1,84. Полученную смесь обрабатывают 90 л восстановителя – формиатно спиртового пластификатора, вводя его порционно в течение 30 минут. Реакционную массу перемешивают в течение 5 часов и выдерживают в течение суток. Полученный хромовый экстракт имеет число основности равное 32%.

**Пример 2.** То же, что и в примере 1, но количество серной кислоты составило для обработки 400 л отработанного электролита хромирования – 60 л при плотности 1,84. Число основности готового хромового экстракта – 26%. Для увеличения числа основности продукта к нему частями в течение 6

часов добавляют 12 кг кальцинированной соды. Продукт выдерживают 2 суток. Число основности в нем составляет 35%.

Ниже приведены примеры использования хромового экстракта, полученного в соответствии с заявляемым способом.

**Пример 1.** Окуночное дубление кроля. Шкуру кроля массой в сухом состоянии 300 г пикелируют в растворе, содержащем 4 л воды, 200 г поваренной соли и 20 г муравьиной кислоты при комнатной температуре в течение 8 часов. Обработанную шкуру отжимают и оставляют на 10 часов. В отработанный пикельный раствор добавляют 30 мл хромового экстракта, полученного в соответствии с заявляемым способом, имеющем число основности равное 35% и помещают

туда шкуру. Через 4 часа при комнатной температуре температура сваривания достигла 70°.

Для сравнения, при использовании хромового экстракта, полученного восстановлением хромового электролита сахарозой, температура сваривания достигла всего 61°, при этом температура дубящего раствора составляла 36° и время дубления – 12 часов.

**Пример 2.** Намазное дубление кроля. То же, что и в примере 1. Но после пикелевания и пролежки шкуру кроля смазывали 15 мл хромового экстракта, полученного по заявляемому способу, растворенного в 50 мл воды. Шкуру складывали мехом наружу и оставляли на 8 часов. Температура сваривания составила 80°С.

Упорядник

Техред М.Келемеш

Коректор О.Кравцова

Замовлення 4397

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

