

Для цитирования:

Андриевская О.К., Чурсин В.И. Восстановление дихромата натрия в присутствии растительных компонентов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 77–83.

For citation:

Andrievskaya O.K., Chursin V.I. Reduction of sodium dichromate in presence of vegetable components. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 77–83.

УДК 541.49.+543.420.62.+675.024.4

О.К. Андриевская, В.И. Чурсин

Олеся Константиновна Андриевская, Вячеслав Иванович Чурсин (✉)

Кафедра «Технология кожи и меха», Московский государственный университет дизайна и технологий, ул. Садовническая, 33, стр.1, Москва, Российская Федерация, 115035

E-mail: ooolllee@yandex.ru, mars8848@rambler.ru (✉)

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИХРОМАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Изучены условия восстановления дихромата натрия в кислой среде в присутствии растительных компонентов. Показано, что температурный эффект реакции восстановления зависит от вида растительного компонента и условий его введения в реакционную смесь. Оптимальным является порционное введение кислоты в реакционную систему. Установлено влияние вида растительного компонента на основные характеристики продуктов синтеза – хромрастительных дубителей. Экспериментально показано отсутствие соединений шестивалентного хрома в коже, обработанной синтезированными дубителями.

Ключевые слова: дихромат натрия, синтез, восстановление, растительные компоненты, дубитель, основность, растительные экстракты

UDC 541.49.+543.420.62.+675.024.4

O.K. Andrievskaya, V.I. Chursin

Olesya K. Andrievskaya, Vyacheslav I. Chursin (✉)

Department of Technology of a Skin and Fur, Moscow State University of Design and Technology, Sadovnicheskaya st., 33, build. 1, Moscow, 115035, Russia,

E-mail: ooolllee@yandex.ru, mars8848@rambler.ru (✉)

REDUCTION OF SODIUM DICHROMATE IN PRESENCE OF VEGETABLE COMPONENTS

The conditions for the reduction of sodium dichromate in an acidic medium in the presence of vegetable components were studied. As reducing agents it was suggested to use extracts of fir, oak and maltodextrin. The effect of flow rate and process of sulfuric acid dosing to the reaction mixture on the temperature in a reactor was investigated. It was shown that the effect of

reducing reaction temperature depends on the type of vegetable components and conditions for its introduction into the reaction mixture. It was established that the main influence on temperature effect of the reduction reaction of sodium dichromate has a pH value of vegetable extracts solution. The portioned introduction of acid to the reaction system provided the optimal conditions. The influence of the type of vegetable component on the main characteristics of synthesis products – chromium vegetable tanning agents - was established. It was shown that by the reduction of sodium dichromate in the presence of vegetable extracts the chromium tanning agent with higher leather-processing properties and resistance to oxidation can be prepared. Plant extracts are oxidized to organic acids which are ligands embedding in the inner sphere of the chromium complexes. It provides their masking properties. The best results on the content in the tanning agent of chromium oxide were obtained at the reduction of dichromate spruce extract. It was established that the cause of lowering the pH tanning agents in the course of dissolution is chromium complexes hydration. The high stability of the synthetic tanning agents to the action of alkaline reagents used in tanning technology to increase the basicity and stability of chromium complexes is connected with protein. The results of chemical analysis combined tannins derived at the reduction of sodium dichromate vegetable extracts, as compared to manufactured on an industrial scale dry chrome tanning agent are given. It was experimentally shown the absence of hexavalent chromium compounds in the skin treated with tanning agents.

Key words: sodium dichromate, synthesis, reduction, vegetable ingredients, tanning agent, vegetable extracts

Растительные экстракты, получаемые из различных частей растений и продуктов их переработки, являются перспективными химическими продуктами благодаря их дешевизне, доступности и высокой реакционной способности. К наиболее распространенным отечественным экстрактам относятся экстракты ивы, дуба, ели и лиственницы [1], за рубежом наибольшее распространение получили экстракты мимозы, каштана, квебрахо [2]. По промышленной технологии хромовые дубители получают восстановлением соединений шестивалентного хрома в кислой среде с использованием в качестве восстановителя диоксида серы [3]. Такие хромовые дубители в технологических процессах кожевенного производства, например, при обработке жирующими составами или в процессе крашения при достаточно высоких температурах (60-65 °С), способны окисляться до соединений хрома (+6), что не соответствует требованиям, предъявляемым к безопасности изделий из кожи. Нормативами ЕС установлены жесткие требования к содержанию водовываемого хрома (+6) в кожах для одежды и обуви. Поскольку полноценной замены дубящим соединениям хрома нет, альтернативой является максимальное сокращение его расхода в процессе дубления, обеспечение полной отработки дубящего раствора, исключение процесса хромового додубливания. Такая возможность представляется при использовании комбинированных хроморастительных дубителей [4].

Нами было показано, что при восстановлении дихромата натрия в присутствии лигносульфоновых кислот можно получить хромовый дубитель с более высокими кожевенно-технологическими характеристиками и устойчивостью к окислению. В то же время, присутствие в составе лигносульфонатов большого количества сульфогрупп не позволяет получать дубители со степенью основности больше 33-35 %, а кожи комбинированного дубления характеризуются низкой водостойкостью [4].

Целью настоящей работы явилось исследование восстанавливающей способности растительных экстрактов и определение оптимальных условий получения комбинированного хромового дубителя. Известно, что бихромат натрия в кислой среде является сильным окислителем и в присутствии восстановителя переходит в соединение со степенью окисления +3 [3]. Схема восстановления бихромата натрия в присутствии серной кислоты (R – восстановитель) представлена ниже:



В качестве восстановителей можно использовать как органические, так и минеральные соединения. При этом следует принимать во внимание, что для восстановления дихромата натрия расходуется неорганических соединений в 2-4 раза больше, чем органических [5]. Данных о применении в качестве восстановителей растительных экстрактов в литературе нами не обнаружено. При выборе растительных компонентов мы при-

нимали во внимание, что одни из них относятся к классу гидролизуемых (мальтодекстрин), а другие – к классу конденсированных (ель, мимоза). Растительные экстракты, наряду с восстанавливающей способностью, в ходе реакции могут окисляться до органических кислот, которые, встраиваясь во внутреннюю сферу хромовых комплексов, обеспечивают их маскирование.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных соединений использовали бихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (марки «ч»), растительные экстракты мимозы, ели, и продукт переработки крахмала – мальтодекстрин с декстриновым эквивалентом 17% [6]. Температуру реакционной смеси контролировали с помощью цифрового термометра с выносным датчиком Ni 98509 Checktemp 1 фирмы Hanna Instruments. Полноту восстановления хрома оценивали по спектрам поглощения, снятым на спектрофотометре T 80 фирмы PG Instruments. Восстанавливающую способность растительных экстрактов определяли ферроцианидным методом [7], основанным на способности редуцирующих сахаров окисляться и восстанавливать в щелочной среде гексацианоферрат (III) калия в гексацианоферрат (II) калия. Основность композиционных дубителей, степень олификации и содержание оксида хрома определяли по стандартным методикам [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что реакция восстановления хрома (+6) в хром (+3) протекает очень энергично и требует соблюдения особых условий и правил безопасности при синтезе хромового дубителя. На практике реализуются два способа восстановления хрома (+6) органическими соединениями. Первый предусматривает добавление восстановителя в смесь дихромата натрия и серной кислоты, второй – введение кислоты в смесь дихромата натрия и восстановителя [5]. На наш взгляд, второй способ более предпочтителен, поскольку в результате частичного окисления восстановителя образуются органические кислоты, способствующие получению маскированных хромовых комплексов, которые при дублировании будут обеспечивать равномерное распределение соединений хрома по слоям дермы. Такой эффект был зафиксирован в [4, 8].

На первом этапе работы исследовали влияние количества и способа дозирования серной кислоты в реакционную смесь, приготовленную растворением в воде дихромата натрия и восста-

новителя (растительного экстракта). Расчетное количество серной кислоты вводили по трем вариантам: равными объемами в течение 20 мин, порциями по 3 мл через каждые 5 мин, порциями по 5 мл через каждые 5 мин. Кинетику процесса изучали по тепловому эффекту реакции. В ходе реакции цвет раствора изменялся с темно-оранжевого на зеленый, что является свидетельством восстановления Cr (+6) в Cr (+3). Результаты эксперимента приведены на рис. 1.

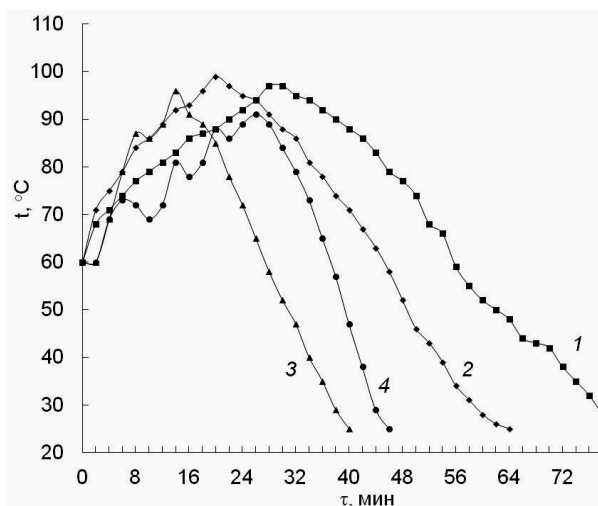


Рис. 1. Влияние вида и режима введения восстановителя на температуру реакционной смеси: 1-экстракт ели 1; 2-экстракт мимозы 1; 3-экстракт ели 2; 4-экстракт мимозы 2
 Fig. 1. Influence of a kind and a mode of introduction of reducer on temperature of reaction mixture: 1- fur-tree extract 1; 2- mimosa extract 1; 3- fur-tree extract 2; 4- mimosa extract 2

Сравнение кинетики изменения температуры реакционной смеси (рис. 1) при синтезе комбинированного дубителя по 1 варианту показало, что в случае использования елового экстракта реакция восстановления бихромата натрия проходит за более короткий промежуток времени: температура смеси достигает 99 °C в течение 20 мин. При восстановлении экстрактом мимозы максимальная температура смеси составляет 97 °C и устанавливается через 30 мин от начала синтеза.

При дробном введении серной кислоты в реакционную смесь повышение температуры происходит ступенчато. Особенно ярко этот эффект проявляется при использовании в качестве восстановителя экстракта мимозы. Для синтеза с участием экстракта ели отмечается более высокая температура реакционной смеси на начальной стадии процесса (96 °C за 10 мин).

Введение большого количества кислоты за такой же промежуток времени на кинетической зависимости проявляется в более значительном

повышении температуры во времени. В данном варианте синтеза температурный эффект от введения предыдущей порции кислоты наблюдался более 5 мин, а выделение тепла при введении следующей порции кислоты накладывается на предыдущий эффект. В результате этого температура реакционной смеси достигает 101-102 °С, что может привести к потере основного вещества из-за перегрева смеси. Исходя из полученных данных, в качестве оптимального варианта введения серной кислоты предложен режим, предусматривающий порционное дозирование в объеме 2 мл каждые 5 мин.

Выбранный режим был испытан при синтезе комбинированного хромового дубителя с использованием в качестве восстановителей экстрактов ели, дуба и мальтодекстрина. Кинетика изменения температуры реакционной смеси в этой серии экспериментов представлена на рис. 2. Следует подчеркнуть, что и в данном варианте синтеза дубителя при использовании экстракта ели наблюдается большой экзотермический эффект, однако максимальная температура синтеза, зафиксированная после введения второй порции кислоты, не превышает 93 °С.

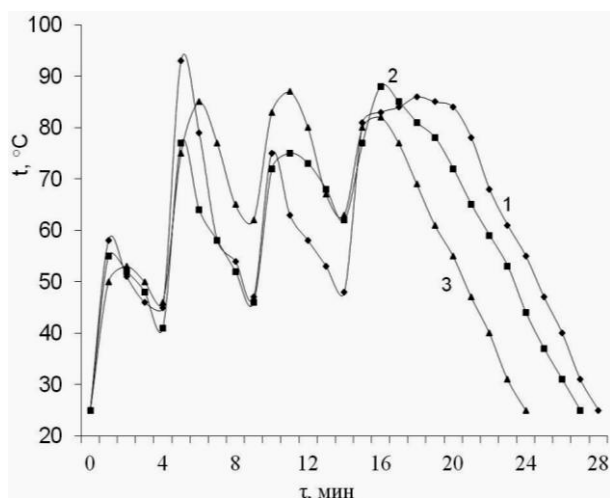


Рис. 2. Изменение температуры реакционной смеси при восстановлении дихромата натрия в присутствии растительных компонентов: 1-экстракт ели, 2-экстракт дуба, 3-мальтодекстрин

Fig. 2. Change in a temperature of reactionary mixture at dichromate sodium reduction in the presence of vegetative components: 1- fur-tree extract, 2- oac extract, 3- maltodextrin

Различия в экзотермических эффектах при восстановлении хрома в присутствии растительных экстрактов могут быть обусловлены их химическим строением. Так, высокий тепловой эффект, характерный для систем, содержащих еловый экстракт, вероятно, связан с более низким значением

pH раствора этого дубителя. Другой причиной может быть высокое содержание в еловом экстракте нетанидов (порядка 57%), значительную часть которых составляют сахара, обладающие более высокой редуцирующей способностью.

По данным [1], содержание сахаристых веществ в водных вытяжках коры и древесины дуба в 2 раза меньше, чем в коре ели. Однако, результаты исследования растительных компонентов показали, что наибольшее количество редуцирующих веществ в пересчете на сахарозу содержится в дубовом экстракте (54,5%). В еловом экстракте их содержится 37,5, а в мальтодекстрине – 34,3%. Таким образом, основное влияние на температурный эффект реакции восстановления дихромата натрия оказывает значение pH раствора экстрактов.

Таблица 1

Свойства комбинированных дубителей в зависимости от вида растительного экстракта
Table 1. Properties of combined tannins depending on a kind of a vegetative extract

Вид экстракта	Содержание влаги в жидком дубителе, %	pH 5% раствора	Содержание оксида хрома в сухом дубителе, %	Основность дубителя, %	Степень олификации, %
Ель	45,11	3,21	26,60	52,38	28
Дуб	45,94	3,34	20,26	43,75	31
Мальтодекстрин	48,32	3,02	24,60	47,37	35
СХД	-	2,77	25,0	40,0	-

Поскольку в промышленности используются дубители в виде порошка, реакцию смеси после окончания синтеза сушили при температуре 105-110 °С. В результате был получен порошкообразный комбинированный дубитель зеленого цвета. В табл. 1 представлены результаты химического анализа комбинированных дубителей, полученных в результате восстановления дихромата натрия растительными экстрактами, в сравнении с выпускаемым в промышленном масштабе сухим хромовым дубителем (СХД).

Как следует из результатов химического анализа дубителей, полученных при восстановлении дихромата натрия растительными экстрактами, они отличаются от выпускаемых промышленностью порошкообразных хромовых дубителей более высокими значениями pH растворов и показателями основности. Наилучшие результаты по содержанию в дубителе оксида хрома и показате-

лю основности получены при восстановлении дихромата экстрактом ели.

Исследована кинетика растворения комбинированных порошкообразных дубителей в воде и показано, что этот процесс сопровождается гидролизом, в результате которого значение pH раствора дубителя снижается с 3,8 до 3,2. Снижение pH дубителей в процессе растворения объясняется аквазацией хромовых комплексов, что приводит к частичному выходу сульфат-ионов из внутренней координационной сферы [9].

Следует отметить высокую устойчивость синтезированных дубителей к действию щелочных реагентов, используемых в технологии дубления для повышения основности и адстрингентности хромовых комплексов по отношению к белку. Из результатов эксперимента, представленных на рис. 3, следует, что появление осадка, фиксируемого визуально по помутнению раствора дубителя, характерно для pH 3,7-4,2, соответственно для мальтодекстрина – 3,75, для экстракта дуба – 3,82, для экстракта ели – 4,2. Минимальной устойчивостью к подщелачиванию характеризуется дубитель, полученный восстановлением дихромата натрия в присутствии мальтодекстрина. Высокая устойчивость к подщелачиванию отмечена для дубителя, синтезированного в присутствии елового экстракта. В целом область pH 3,7-4,3 является технологически регламентируемой и соответствует требованиям, изложенным в методике производства кож хромового дубления.

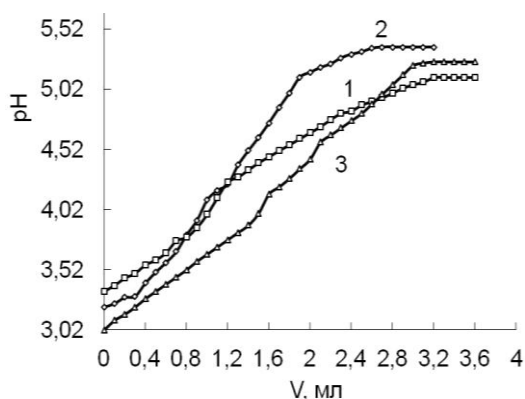


Рис. 3. Потенциметрическое титрование растворов комбинированного дубителя, синтезированного в присутствии растительных экстрактов, раствором 0,1 н NaOH: 1- экстракт ели, 2-экстракт дуба, 3- мальтодекстрин

Fig. 3. Potentiometric titration of solutions of combined tannin synthesized in the presence of vegetative extracts with solution of 0.1 N NaOH: 1- fur-tree extract, 2-экстракт дуба, 3- maltodextrin

Более детальную информацию о процессах, происходящих при действии щелочи на комбинированный дубитель, можно получить, используя метод кондуктометрического титрования.

Как видно из рис. 4, на зависимости электропроводности раствора дубителя от количества введенного щелочного реагента можно выделить три прямолинейных участка. Первый участок характерен для нейтрализации гидроксидом натрия свободных сульфогрупп в комбинированном дубителе. Поскольку содержание их в дубителе определяется количеством серной кислоты, использованной для синтеза, а расход кислоты во всех экспериментах был одинаков, количество щелочи, затраченное на титрование сульфогрупп, примерно равно и соответствует 1,0-1,3 мл.

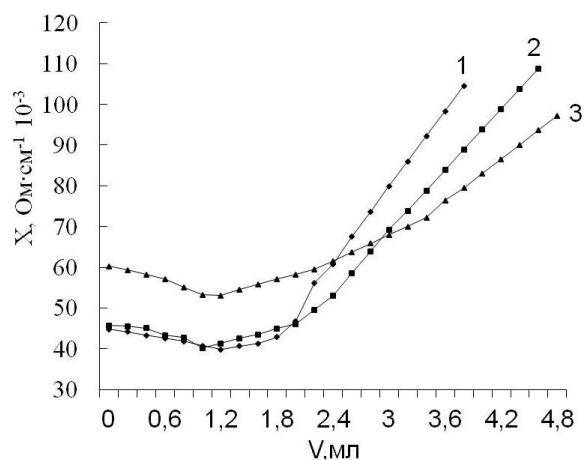


Рис. 4. Кондуктометрическое титрование растворов комбинированного дубителя, синтезированного в присутствии растительных компонентов: 1- экстракт ели, 2-экстракт дуба, 3- мальтодекстрин

Fig. 4. Conductometric titration of solutions of combined tannin synthesized in the presence of vegetative components: 1- fur-tree extract, 2- oak extract, 3- maltodextrin

Второй участок на зависимости, представленной на рис. 4, обусловлен нейтрализацией органических кислот, образующихся в процессе синтеза дубителя за счет окисления органических веществ, содержащихся в растительных дубителях. Принимая во внимание характер этих участков, можно утверждать, что наибольшее количество органических кислот присутствует в составе дубителя, полученного при использовании в качестве восстановителя мальтодекстрина. Для дубителей, полученных при восстановлении бихромата растительными экстрактами, содержание кислот в 2-4 раза меньше. Минимальное количество кислот содержится в комбинированном дубителе, полученном в присутствии елового экстракта.

Причиной этого может быть высокая температура, зафиксированная при восстановлении дихромата натрия в присутствии растительных дубителей, особенно в присутствии елового экс-

тракта, что способствует более полному окислению органических соединений.

Основываясь на результатах предыдущих исследований, можно предположить, что в процессе окисления растительных дубителей бихроматом натрия происходит деструкция полифенольных макромолекул, при этом низкомолекулярные продукты окисления встраиваются во внутреннюю сферу хромового комплекса.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что свойства комбинированных дубителей при постоянстве состава и соотношения исходных реагентов определяются видом растительного компонента, используемого в качестве восстановителя.

Результаты практического использования комбинированных дубителей в производстве кож хромового дубления подтвердили особенности в их свойствах. Так, максимальное повышение температуры сваривания кожи достигается в процессе дубления комбинированным дубителем с экстрактом ели (прирост 10 °С). Напротив, при дублении комбинированным дубителем на основе мальтодекстрина основной прирост температуры сваривания достигается в процессе пролежки. Это является следствием интенсивного маскирования хромового комплекса органическими кислотами, образующимися при окислении мальтодекстрина в процессе синтеза дубителя, что было установлено в результате кондуктометрического титрования этого дубителя. В целом, независимо от вида комбинированного дубителя, температура сваривания дубленого полуфабриката после пролежки составляет 103-108 °С, что соответствует требованиям, предъявляемым к козам для верха обуви.

Анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что все исследованные образцы удовлетворяют требованиям ГОСТ по прочности и

удлинению. Экспериментально установлено отсутствие в коже соединений водовываемого шестивалентного хрома. Таким образом, комбинированные дубители, синтезированные путем восстановления дихромата натрия в присутствии растительных компонентов, обеспечивают получение кож с требуемым комплексом показателей и могут быть рекомендованы для производства кож различного назначения.

Таблица 2

Результаты физико-механических испытаний и химического анализа образцов кожи, полученных с использованием комбинированных дубителей
Table 2. Results of physic-mechanical tests and the chemical analysis of samples of the leather received with use of combined tannins

Комбинированный дубитель на основе	Содержание оксида хрома, %	Предел прочности при растяжении, МПа (МПа)	Удлинение, %	
			При нагрузке 9,8 МПа	При разрыве
Экстракта ели	3,21	24,82	35,3	54,9
Экстракта дуба	2,98	26,29	38,8	58,3
Мальтодекстрина	3,02	28,57	39,1	60,3

ВЫВОДЫ

При использовании растительных компонентов для восстановления дихромата натрия в процессе получения комбинированных дубителей свойства этих дубителей определяются видом растительного компонента. Наиболее высокие показатели дубителя по содержанию оксида хрома получены при восстановлении дихромата еловым экстрактом.

Преимущества синтезированных комбинированных дубителей перед существующими сухими хромовыми дубителями проявляются в более высокой степени основности (более 40%), устойчивости к действию щелочных реагентов, маскирующей способности, что обеспечивает требуемые кожевенно-технологические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. М.: Легкая индустрия. 1971. 528 с.
2. Heidemann E. Fundamentals of Leather Manufacture. Darmstadt. 1993. 646 p.
3. Лаврухина А.К., Юнина П.В. Аналитическая химия хрома М.: Наука. 1979. 219 с.
4. Черкашин И.В., Чурсин В.И. Восстановление бихромата натрия в присутствии лигносульфонатов. *Дизайн и технологии*. 2012. № 31. С. 86-91.

REFERENCES

1. Mikhaylov A.N. Collagen of cutaneous covering and basis of its processing. M.: Legkaya industriya. 1971. 528 p. (in Russian).
2. Heidemann E. Fundamentals of Leather Manufacture. Darmstadt. 1993. 646 p.
3. Lavrukhina A.K., Yunina P.V. Analytical chemistry of chromium. M.: Nauka. 1979. 219 p. (in Russian).
4. Cherkashin I.V., Chursin V.I. Reduction of sodium dichromate in the presence of lignosulfonates. *Dizayn i tekhnologii*. 2012. N 31. P. 86-91 (in Russian).

5. **Флаэрти Ф.О., Родди В.Т., Лоллар Р.М.** Химия и технология кожи. М.: Легкая индустрия. 1978. 504 с.
6. **Липец А.А.** Технология крахмала и крахмалопродуктов. М.: НУХТ. 2003. 168 с.
7. **Мецлер Д.** Биохимия. Т. 2. М.: Мир. 1980. 408 с.
8. **Чурсин В.И., Оболенская К.В.** Использование глиоксала при получении композиционного хромового дубителя. *Журн. прикл. химии*. 2011. Т. 84. Вып. 12. С. 1999-2003.
9. **Ярутич А.П., Борзакова С.С., Богданов Н.В., Макаров - Землянский Я.Я.** Координационная химия сухих хромовых дубителей. *Кожевенно-обувная промышленность*. 2007. № 2. С. 34-35.
5. **Flaerti F.O., Roddy W.T., Lollar R.M.** The chemistry and technology of leather. M.: Legkaya industriya. 1978. 504 p. (in Russian).
6. **Lipets A.A.** Technology of starch and starch products. M: NUKHT. 2003. 168 p. (in Russian).
7. **Mecler D.** Biochemistry. V. 2. M.: Mir. 1980. 408 p. (in Russian).
8. **Chursin V.I., Obolenskaya K.V.** The use of glyoxal in the preparation of a composite chrome tanning agent. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2011. V. 84. N 12. P. 1999-2003 (in Russian).
9. **Yarutich A.P., Borzakova S.S., Bogdanov N.V., Makarov - Zemlyanskiy Ya.Ya.** Coordination chemistry of dry chrome tanning agents. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost.* 2007. N 2. P. 34-35 (in Russian).

*Поступила в редакцию 18.04.2016
Принята к опубликованию 13.07.2016*

*Received 18.04.2016
Accepted 13.07.2016*