



УДК 675.81:544.4

Наргис КАДИРОВА,

PhD, Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности, Ташкент, Узбекистан

E-mail: kadirova-nargis@mail.ru, orcid: 0000-0002-5835-7232

Дилноза УТКУРОВА,

Базовый докторант, Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности, Ташкент, Узбекистан

E-mail: sdilnoza0274@gmail.com

Адхам РАФИКОВ,

Доктор химических наук, профессор, Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности, Ташкент, Узбекистан

E-mail: asrafikov@mail.ru, ORCID: 0000-0002-6188-0296

На основании рецензии профессора Ташкентского химико-технологического института, д.х.н. О.С. Максумовой.

KINETICS OF THE DECHROMING PROCESS OF TANNED LEATHER WASTE WITH CITRIC ACID

Annotation

The kinetics of the dechroming process of chrome-tanned leather waste (chrome shavings) using citric acid solutions were investigated at different reagent concentrations and temperatures. Based on the obtained kinetic dependencies, the reaction order with respect to citric acid, the rate constant, and the activation energy of the process were determined. The dechroming reaction was found to be characterized by a fractional reaction order ($n = 0.44$) and a relatively low activation energy (17.6 kJ/mol), indicating that it is a multistep process governed by diffusion and complexation phenomena. A probable mechanism was proposed involving the breakdown of Cr(III)–collagen coordination bonds and the formation of soluble chromium(III) citrate complexes.

Keywords: chrome shavings, citric acid, electrical conductivity, kinetics, rate constant, activation energy.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ДЕХРОМИРОВАНИЯ ДУБЛЕННЫХ КОЖЕВЕННЫХ ОТХОДОВ С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация

Исследована кинетика процесса дехромирования хромовой стружки – дубленых отходов кожевенного производства – растворами лимонной кислоты при различных концентрациях реагента и температурах. По кинетическим кривым определены порядок реакции по лимонной кислоте, константа скорости и энергия активации процесса. Установлено, что дехромирование характеризуется дробным порядком реакции ($n = 0,44$) и низкой энергией активации (17,6 кДж/моль), что указывает на многостадийный характер процесса с участием диффузии и комплексообразования. Предложен вероятный механизм, включающий разрушение координационных связей Cr(III)–коллаген и образование растворимых цитратных комплексов хрома (III).

Ключевые слова: хромовая стружка, лимонная кислота, удельная электропроводность, кинетика, константа скорости, энергия активации.

LIMON KISLOTASI BILAN OSHLANGAN TERI CHIQINDILARINI XROMSIZLANTIRISH JARAYONINING KINETIKASI

Annotatsiya

Charm ishlab chiqarishida hosil bo'ladigan oshlangan teri chiqindilari – xrom qirindilarini limon kislotasi eritmalari bilan dexromlash jarayonining kinetikasi reagentning turli konsentratsiyalari va haroratlarida o'rganildi. Kinetik bog'liqliklar asosida limon kislotasi bo'yicha reaksiya tartibi, jarayonning tezlik konstantasi va aktivlanish energiyasi aniqlandi. Dexromlash reaksiyaning kasrli tartibi ($n = 0,44$) va nisbatan kichik aktivlanish energiyasi (17,6 kJ/mol) bilan tavsiflanishi aniqlandi, bu diffuziya va komplekslanish orqali sodir bo'ladigan ko'p bosqichli jarayon ekanligini ko'rsatadi. Cr(III)-kollagen koordinatsion bog'larining parchalanishi va eruvchan xrom(III) sitrat komplekslarining hosil bo'lishini o'z ichiga olgan ehtimoliy mexanizm taklif qilindi.

Kalit so'zlar: xrom qirindisi, limon kislotasi, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, kinetika, tezlik konstantasi, aktivlanish energiyasi.

Введение. Кожевенная промышленность производит большое количество жидких и твердых отходов, как не содержащих хром, так и содержащих соединения хрома(III). По сообщениям общее количество твердых отходов, образующихся при переработке одной тонны засоленных шкур, варьируется от 439 до 599 кг [1] или даже до 870 кг [2], что указывает на то, что максимум 50% сырой шкуры превращается в кожу. В последние годы переработка хромсодержащих отходов и извлечение из них ценных компонентов рассматриваются как одна из актуальных экологических и экономических проблем. Хромовые кожевенные стружки содержат значительное количество коллагена и соединений хрома(III), поэтому их переработка позволяет снизить негативное воздействие на окружающую среду[3]. В результате реакций обменного взаимодействия разрушаются координационные связи между коллагеном и хромом, что обеспечивает высокую степень перехода хрома в раствор [4]. Ультразвуковые волны ускоряют массоперенос и значительно усиливают переход ионов хрома из коллагеновой матрицы в раствор [5], и из-за высокой степени извлечения хрома,

возможно, сохранение структуры коллагена [6]. Скорость процесса существенно возрастает при увеличении концентрации щелочи и температуры [7]. Однако чрезмерно жесткие условия обработки могут приводить к избыточной деструкции коллагена [8]. На первой стадии разрушаются комплексные связи между хромом и коллагеном, а на второй стадии ионы хрома переводятся в раствор [9].

Эффективное управление хромом является ключевым фактором устойчивого развития кожевенной промышленности, поскольку именно соединения хрома определяют экологическую опасность отходов [10]. Неконтролируемое накопление кожевенных отходов приводит к загрязнению окружающей среды, особенно почвы и водных ресурсов [11]. Белковые компоненты кожевенных отходов могут быть эффективно извлечены и переработаны, если правильно подобрать условия дехромирования [12]. В связи с этим исследование кинетики обработки хромовой стружки лимонной кислотой представляет научный и практический интерес, позволяет снизить экологическую нагрузку процесса, обеспечить эффективное извлечение соединений хрома и одновременно сохранить коллагеновую структуру материала. Получение кинетических параметров процесса необходимо для разработки научно обоснованных режимов дехромирования и создания ресурсосберегающих технологий переработки кожевенных отходов.

Методы и материалы. Дубленые отходы кожи крупного рогатого скота – хромовая стружка – были предоставлены кожевенным предприятием г. Ахангарана. Хромовая стружка представляет собой пластинчато-дисперсную массу, состоящую из небольших чешуек светло-зеленого цвета размерами 4–6 мм по ширине и 12–15 мм по длине, а их толщина составляет 0,5–1,0 мм. Полученная от предприятия хромовая стружка многократно промывалась водой до достижения нейтральной реакции промывных вод, после чего высушивалась до постоянной массы.

В процессе выделения соединений хрома из хромовой стружки (дехромирования) в обрабатывающий раствор переходят хромосодержащие ионы и комплексы, что приводит к изменению его физико-химических свойств, в том числе электропроводности. Измерение удельной электропроводности системы является простой, доступной и достаточно точной операцией, а изменение ее величины в ходе процесса может быть использовано для определения кинетических параметров реакции. Для этого предварительно строится калибровочная (корреляционная) зависимость удельной электропроводности раствора от концентрации хромосодержащих частиц в растворе. Поскольку хром может переходить в раствор не только в виде свободных ионов, но и в составе комплексов с молекулами и (или) ионами второго реагента, в дальнейшем рассматривается не истинная концентрация ионов хрома, а их кажущаяся концентрация. Такой подход позволяет быстро и с достаточной степенью надежности определять основные кинетические параметры процесса, поскольку многие из них могут быть установлены по изменению концентрации одного из реагирующих компонентов во времени.

Для построения калибровочной зависимости использовали кристаллогидрат основного сульфата хрома (III): $Cr_2(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, который применяется при дублении сырой кожи. Удельную электропроводность его водных растворов измеряли при различных концентрациях и построена калибровочная зависимость (рисунок 1).

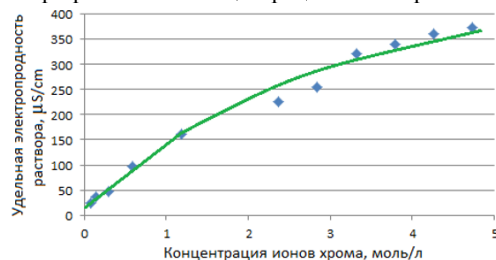


Рисунок 1. Калибровочная зависимость удельной электропроводности раствора от кажущейся концентрации ионов хрома

Были приготовлены растворы лимонной кислоты концентрацией 0,260; 0,365; 0,469 и 0,573 моль/л. Обработку образцов хромовой стружки осуществляли при температуре 40–70°C и при модуле ванны 1:20. Через каждые 10 мин отбирали пробы раствора, термостатировали их и измеряли удельную электропроводность на кондуктометре «Mettler Toledo Five Easy Plus Conductivity» при постоянной температуре 25°C. По калибровочной зависимости определяли кажущуюся концентрацию хромосодержащих частиц в растворе в ходе процесса дехромирования.

Были построены зависимости изменения кажущейся концентрации хрома от времени при различных начальных концентрациях лимонной кислоты и постоянной температуре, а также при различных температурах и постоянной концентрации лимонной кислоты. По линейному начальному участку полученных зависимостей рассчитывали начальную скорость процесса дехромирования по формуле:

$$v = \frac{\Delta C(Cr^{3+})}{\tau}$$

где: v – скорость реакции дехромирования хромовой стружки, моль/(л·с); $\Delta C(Cr^{3+})$ – изменение кажущейся концентрации хрома в растворе, моль/л; τ – время процесса, с.

По логарифмической зависимости начальной скорости процесса от начальной концентрации лимонной кислоты были определены кинетические параметры реакции. Энергию активации процесса рассчитывали по зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры в соответствии с уравнением Аррениуса. При графическом определении энергии активации использовали соотношение: $\tan \alpha = E / 19,12$ (α – угол наклона прямой к оси абсцисс; E – энергия активации, Дж/моль; величина 19,12 представляет собой отношение, выраженное в Дж/моль).

Результаты и их обсуждение. Реакция дехромирования хромовой стружки является гетерогенным процессом, в котором хромовая стружка представляет твердую фазу, а раствор лимонной кислоты – жидкую. Известно, что скорость гетерогенной реакции зависит от концентрации реагента, находящегося в гомогенной фазе. В рассматриваемом случае таким реагентом является лимонная кислота. Поэтому кинетическое уравнение скорости процесса может быть представлено в виде:

$$v = k[C_6H_8O_7]^n$$

где v – скорость процесса дехромирования, моль/(л·с); k – константа скорости; $[C_6H_8O_7]$ – концентрация лимонной кислоты, моль/л; n – порядок реакции по лимонной кислоте.

Увеличение начальной концентрации лимонной кислоты приводит к возрастанию скорости перехода хрома в раствор (рисунок 2).

Для

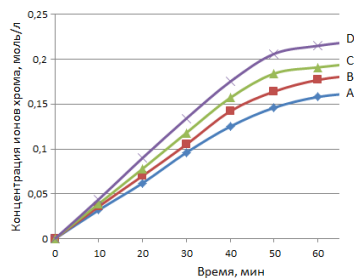


Рисунок 2. Зависимость изменения кажущейся концентрации ионов хрома в растворе от времени реакции при различных начальных концентрациях лимонной кислоты: 0,26 (A), 0,365 (B), 0,469 (C), 0,573 (D) моль/л. T=60°C

определения кинетических параметров процесса использовали начальный линейный участок кинетических кривых. Для каждой начальной концентрации лимонной кислоты были рассчитаны средние скорости процесса по изменению кажущейся концентрации хрома. Логарифмическая зависимость скорости реакции от концентрации лимонной кислоты описывается прямой линией (рисунок 3).

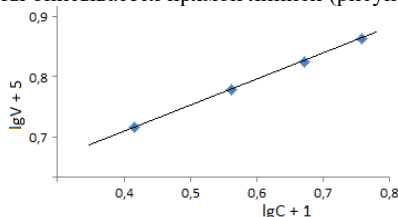


Рисунок 3. Логарифмическая зависимость скорости реакции дехромирования хромовой стружки от концентрации лимонной кислоты

Тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс соответствует порядку реакции по лимонной кислоте и составляет $n = 0,44$.

Подставляя экспериментальные значения концентрации лимонной кислоты и соответствующих скоростей реакции в кинетическое уравнение, была рассчитана константа скорости процесса дехромирования при температуре 60°C (таблица).

Таблица. Константа скорости процесса дехромирования хромовой стружки при различных концентрациях лимонной кислоты

Концентрация лимонной кислоты, моль/л	Скорость реакции, моль/(л·с)	Константа скорости, k , 1/с	$k_{\text{средняя}}$
0,26	$5,41 \cdot 10^{-5}$	$9,799 \cdot 10^{-5}$	$9,376 \cdot 10^{-5}$
0,365	$5,83 \cdot 10^{-5}$	$9,083 \cdot 10^{-5}$	
0,469	$6,67 \cdot 10^{-5}$	$9,307 \cdot 10^{-5}$	
0,573	$7,29 \cdot 10^{-5}$	$9,314 \cdot 10^{-5}$	

Незначительное отклонение рассчитанных значений константы скорости от среднего значения свидетельствует о корректности выбранной кинетической модели и надежности полученных параметров.

При различных температурах начальное изменение кажущейся концентрации хрома во времени описывается линейной зависимостью (рисунок 4), по которой были определены скорости и энергия активация процесса.

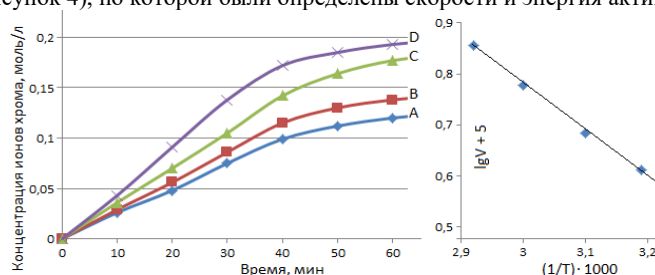


Рисунок 4. Зависимость изменения кажущейся концентрации ионов хрома от времени (слева) и логарифма скорости реакции от обратной абсолютной температуры (справа) при различных температурах: 40° (A), 50° (B), 60° (C), 70° (D).

Концентрация лимонной кислоты 0,365 моль/л

Зависимость логарифма скорости реакции от обратной абсолютной температуры описывается прямой линией, что соответствует уравнению Аррениуса. Из угла наклона прямой была определена энергия активации процесса, которая составила $E = 17,6$ кДж/моль. Используя уравнение Аррениуса и значение константы скорости при 60°C, был рассчитан предэкспоненциальный множитель, равный $A = 3,4 \cdot 10^{-2}$. Линейная регрессия по четырем экспериментальным точкам показала, что зависимость логарифма скорости реакции от обратной температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса. Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0,955$, что свидетельствует о хорошем согласии экспериментальных данных с принятой кинетической моделью.

Вывод. Дробный порядок реакции по лимонной кислоте ($n = 0,44$) и относительно низкое значение энергии активации (17,6 кДж/моль) свидетельствуют о сложном многостадийном характере процесса дехромирования хромовой стружки. Полученные значения не характерны для реакций простого химического растворения и указывают на существенную роль диффузионных явлений и процессов комплексообразования.

Вероятно, лимитирующей стадией процесса является диффузия реагента и продуктов реакции в пористой структуре коллагеновой матрицы, сопровождающаяся постепенным разрушением координационных связей Cr(III)–коллаген и последующим образованием растворимых цитратных комплексов хрома (III). Хорошее соответствие

экспериментальных данных уравнению Аррениуса ($R^2=0,955$) подтверждает применимость кинетического описания процесса в исследованном диапазоне температур. Полученные кинетические параметры могут быть использованы для прогнозирования скорости дехромирования и оптимизации технологических режимов переработки хромсодержащих коллагеновых отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cabeza L., Taylor M., DiMaio G. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium. *Waste Management*. 2010; 18(3): 211-218.
2. Kolomaznik K., Adamek M. Leather waste-Potential threat to human health, and a new technology of its treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 160 (2): 514-520
3. Świerczek L., Hercel P. Chromium Substitution Extraction Method for Its Recovery from Chromium-Tanned Leather Waste. *Materials*, 2025, 18(1): 118.
4. Pedrotti M., Santos D., Cauduro V. Ultrasound-assisted extraction of chromium from tanned leather shavings: A promising continuous flow technology for the treatment of solid waste. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022, 89:106124.
5. Bizzi C., Zanatta R., Santos D. Ultrasound-assisted extraction of chromium from residual tanned leather: An innovative strategy for the reuse of waste in tanning industry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 64:104682.
6. Nikhitha J., Tomáš S., Matej M., Petr S., Haojie F. Upcycling chrome-tanned leather waste into electrode materials for supercapacitors and high-voltage Li-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 2026, 150:120397.
7. Wionczyk B., Apostoluk W., Charewicz W., Adamski Z. Recovery of chromium (III) from wastes of uncolored chromium leathers. Part I. Kinetic studies on alkaline hydrolytic decomposition of the wastes. *Separation and Purification Technology*, 2011. 81:428–434.
8. Mu C., Lin W., Zhang M., Zhu Q. Towards zero discharge of chromium-containing leather waste through improved alkali hydrolysis. *Waste Management*, 2003, 23(9): 835–843.
9. Ahmadi S., Maysami M., Abdi R. Environmental and Energy Analysis of Chromium Recovery from Residual Tanned Leather Using Alkaline Thermal Hydrolysis. *Scientific Reports*, 2025, 15:11202
10. Sreeram K., Ramasami T. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. *Journal of Cleaner Production*, 2002, 10(6): 555–561.
11. Thanikaivelan P., Rao J. Recent trends in leather making: Processes, problems, and pathways *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2005, 110(1–3): 121–131.
12. Kiliç M., et al. Recovery of proteinaceous material from leather waste.
13. *Waste Management*, 2013, 33(7):1506–1513.