

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. А.Н. КОСЫГИНА (ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)»

На правах рукописи



ЕВТЕЕВА НАТАЛЬЯ ГЕННАДЬЕВНА

**РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА КОЖ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ**

Специальность 2.6.16.

Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Дормидонтова О.В.

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ОТМОЧНО-ЗОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА	11
1.1. Экологические проблемы отмочно-зольных процессов	11
1.2. Структура дермы и ее изменения в отмочно-зольных процессах	14
1.3. Современные технологии отмочно-зольных процессов.....	22
1.4. Перспективы использования электрохимической активации для интенсификации технологических процессов	34
1.5. Оборудование для электрохимической активации водных растворов ..	44
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	56
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	58
2.1. Объекты исследования	58
2.2. Методы исследования.....	58
ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ	72
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА СВОЙСТВА ГОЛЯ И ПОЛУФАБРИКАТА	73
3.1. Исследование режимов электрохимической активации на характеристики водных растворов солей	73
3.2. Исследование действия электрохимически активированных водных растворов в процессе отмоки кожевенного сырья.....	85
3.3. Исследование действия электрохимически активированных водных растворов на структуру и свойства голя в процессе золения-обезволашивания 91	
3.3.1. Влияние обработки в растворе католита на степень обезволашивания и свойства дермы	97
3.3.2. Разработка оптимальных технологических режимов подготовительных процессов с использованием католита.....	108
3.4. Отработка технологических режимов преддубильно-дубильных процессов для голя, полученного с использованием электроактивированных растворов.....	118
ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ	122

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТОЛИТА	124
4.1. Апробация ресурсосберегающей технологии производства кож с использованием электрохимически активированных растворов на.....	124
АО «Русская кожа»	124
4.2. Влияние разработанной ресурсосберегающей технологии на экологические характеристики кожевного производства.....	128
4.3. Расчет экономической эффективности внедрения новой технологии с применением электроактивированных растворов в производстве кож для верха обуви из КРС	132
ВЫВОДЫ ПО ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	138
ПРИЛОЖЕНИЕ А	156
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	158
ПРИЛОЖЕНИЕ В	164
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	166
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	171

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. На протяжении последних лет при разработке новых и совершенствовании традиционных технологических процессов кожевенного производства экологическим проблемам уделяется все большее внимание. Основную проблему представляют отмочно-зольные процессы, в результате которых получают голье с волокнисто-пористой структурой, освобожденной от глобулярных белков и небелковых компонентов. Большинство технологий, применяющихся на кожевенных заводах, длительны, предусматривают использование большого количества извести и сульфида натрия, характеризуются значительным объемом производственных стоков, загрязненных гидроксидом кальция, сульфидами, продуктами деструкции белков и жиров.

Таким образом, возникает потребность в разработке новых технологий отмочно-зольных процессов, позволяющих интенсифицировать обработку кожевенного сырья, исключить или существенно уменьшить применение сульфида натрия и гидроксида кальция, а также обеспечить эффективное разделение структуры дермы при максимальном снижении объема сточных вод и их загрязненности.

Наиболее перспективным направлением решения экологических проблем в отмочно-зольных процессах следует считать использование методов физико-химической активации обрабатываемых растворов, например, ультразвук, низкотемпературную плазму пониженного давления, вакуум в частности и электрохимическую обработку. Применение электрохимической активации в различных отраслях промышленности, как следует из литературных источников, позволяет добиться положительных результатов при минимальном использовании химических реагентов. Благодаря электрохимической активации воды можно направленно получать растворы с требуемыми окислительно-восстановительными и кислотно-

основными свойствами, которые в свою очередь могут заменять кислоты и щелочи, традиционно применяемые в кожевенной промышленности.

В части области исследований диссертационная работа соответствует пунктам: 18. Совершенствование технологий обработки кожи и меха,- Интенсификация технологических процессов кожевенного и мехового производства; 28. Экологические проблемы производства материалов и ИТЛП паспорта научной специальности 2.6.16 «Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности».

Исследования проводились на кафедре технологии кожи и меха, в рамках научно-исследовательских работ РГУ им. А.Н. Косыгина на 2019-23 гг., тема 2.7 «Разработка инновационных технологий кожевенного и мехового производства с использованием современных химических материалов и физико-химических методов активации».

Степень научной разработанности избранной темы. Существенный вклад в решение проблем интенсификации, улучшение экологичности и ресурсоэффективности отмочно-зольных процессов кожевенного производства внесли научные труды и разработки Чурсина В.И., Маллашахбанова Ш.А., Осипова А.В., Марковой Т.А., Шестаковой И.С., Моисеевой Л.В., Мухаметшина, А. М., Раднаевой В.Д. и др. Однако, до настоящего времени, эта стадия производства является наиболее проблемной, учитывая такие показатели как ХПК, БПК, взвешенные вещества и другие.

Объектами исследования являются физико-химические процессы отмоки и золенья, электроактивированные растворы, кожевенное сырье крупного рогатого скота и полуфабрикаты на различных стадиях кожевенного производства.

Предметом исследования являются технологические процессы кожевенного производства.

Целью диссертации является научное обоснование и разработка ресурсосберегающей технологии производства кож с использованием электрохимически активированных водных растворов.

В соответствии с поставленной целью в диссертации:

– проведены экспериментальные исследования получения электрохимически активированных водных растворов с требуемыми характеристиками;

– определены технологические возможности применения электрохимически активированных водных растворов в отмочно-зольных процессах кожевенного производства с целью сокращения использования химических реагентов, загрязняющих сточные воды;

– определены технологические режимы обработки кожевенного сырья электроактивированными растворами на отдельных стадиях производства;

– выполнены комплексные исследования изменения структуры и физико-механических свойств кожевенного сырья, голя и полуфабриката из шкур крупного рогатого скота под воздействием электроактивированных растворов;

– исследовано влияние электроактивированных растворов на состав отработанных растворов после отмочно-зольных и преддубильно-дубильных процессов;

– представлены технологические, экологические и экономические преимущества технологии с использованием электрохимически активированных водных растворов.

Научная новизна работы:

– впервые установлена возможность использования электрохимически активированных водных растворов для интенсификации отмочно-зольных процессов кожевенного производства;

– определены основные требования к электроактивированным водным растворам для использования в процессах отмоки и зольения: концентрация

электрохимически активированного раствора, значение pH и длительность обработки;

– установлено, что отмока в присутствии анолита позволяет ускорить процесс обработки и предохранить сырье от бактериального повреждения без использования дефицитных и небезопасных биоцидов;

– показано, что золение с использованием католита обеспечивает высокую степень разделения структуры дермы как на макро-, так и на микроуровнях, сохраняя при этом в целом природную структуру волокон;

– установлено влияние обработки электроактивированными водными растворами на свойства кож для верха обуви и экологические характеристики кожевенного производства.

Теоретическая значимость диссертации заключается в обосновании перспективности использования электроактивированных растворов в подготовительных процессах кожевенного производства. Впервые предложено и обосновано использование растворов анолита в отмоке. Впервые установлено влияние католита на структурные и упруго-пластические характеристики дермы.

Практическую значимость исследования составляют:

– технология проведения подготовительных процессов производства кож для верха обуви из шкур крупного рогатого скота с применением электрохимически активированных растворов, позволяющие комплексно улучшить свойства кожевенного полуфабриката, сократить длительность отмоки и золения, расход химических материалов, улучшить экологические характеристики производства;

– технологические режимы процесса отмоки с использованием анолита, позволяющие обеспечить эффективного обводнения кожевенного сырья при сокращении обработки на 10-12 часов, а также исключить дополнительную обработку импортными препаратами;

– технологические режимы процесса золениа с использованием католита, позволяющие обеспечить требуемую степень разделения структурных элементов дермы при сокращении продолжительности производственного цикла в 2 раза, расхода сульфида натрия до 50 % и исключения гидроксида кальция.

Практическая значимость подтверждена производственными испытаниями на кожевенном заводе АО «Русская кожа» (г. Рязань). Экономический эффект от внедрения опытной технологии составит 2400 руб. на 100 м² кож, годовой экономический эффект на мощность предприятия 100 млн. дм² составит 24 млн. руб.

Методы исследования. Исследования базировались на комплексном системном подходе с использованием стандартных методов химического анализа и современных физико-химических методов (потенциометрии, кондуктометрии, спектрофотометрии, электронной микроскопии, релаксационной спектроскопии). Информационно-теоретической базой диссертации послужили труды отечественных и зарубежных ученых в исследуемой и смежных областях, а также энциклопедическая и справочная литература.

Основные положения, выносимые на защиту:

– технологические режимы получения анолита и католита путем электрохимической активации водных растворов солей с требуемыми свойствами для использования в технологических процессах кожевенного производства;

– результаты экспериментальных исследований влияния анолита на процесс отмоки кожевенного сырья, обеспечивающего защиту от бактериального повреждения без использования биоцидных материалов и сокращение длительности обработки на 10-12 часов;

– технологические решения проведения процесса золениа с использованием щелочных электроактивированных растворов позволяющие

интенсифицировать процесс и сократить длительность в 2 раза, исключить гидроксид кальция и сократить расход сульфида натрия на 50 %;

– результаты экспериментальных исследований влияния активированных растворов на изменения структуры, физико-механических и упруго-пластических свойств кожевенного сырья, голя и полуфабриката;

– технология проведения подготовительных процессов с использованием активированных растворов в производстве кож из шкур КРС.

Личный вклад автора заключается в формулировке цели и основных задач исследования, в обосновании методов проведения экспериментов и производственных испытаний, анализе и интерпретации полученных экспериментальных результатов, разработке отмочно-зольных процессов производства кож из шкур крупного рогатого скота с применением электроактивированных водных растворов, формировании научных выводов и оформлении статей.

Достоверность проведенных исследований базируется на согласованности аналитических и экспериментальных результатов, использовании информационных технологий, современных методов и средств проведения экспериментов. Апробация основных положений диссертации проводилась в научной периодической печати, конференциях, а также на АО «Русская кожа».

Апробация и реализация результатов работы:

Основные научные результаты проведенных исследований докладывались и получили положительную оценку на: заседаниях кафедры технологии кожи и меха ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»; 73-ей, Внутривузовской научной студенческой конференции «Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2021)» (Москва, 2021 г.), Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2021)» (Москва, 2021 г.), Международной

научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные научные исследования в области инклюзивного дизайна и технологий: опыт, практика и перспективы» (Москва, 2021 г.), Международном молодёжном конкурсе научных проектов «Стираем границы» (Москва, 2021 г.), 74-ой, Внутривузовской научной студенческой конференции «Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2022)» (Москва, 2022 г.), Международной научной студенческой конференции «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2022)» (Москва, 2022 г.), Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные научные исследования в области инклюзивного дизайна и технологий: опыт, практика и перспективы» (Москва, 2022 г.), VIII Международной научно-практической конференции «Товароведение. Биотехнология и автоматизация обработки кожи и меха» (Улан-Удэ, 2022 г.), 55-ой Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов (Витебск, 2022), 75-ой, Внутривузовской научной студенческой конференции «Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2023)» (Москва, 2023 г.).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 12 печатных работах, 3 из которых – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, в том числе 1 – в научном издании, индексируемом в международной базе Scopus.

Структура и объем работы. По своей структуре научно-квалификационная работа (диссертация) состоит из введения, четырех глав, выводов по каждой главе, общих выводов по работе, списка литературы, приложений. Работа изложена на 173 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков, 28 таблиц. Список литературы включает 139 библиографических и электронных источников. Приложения представлены на 18 страницах.

ГЛАВА 1. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ОТМОЧНО-ЗОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

1.1. Экологические проблемы отмочно-зольных процессов

Процесс производства кожи представляет собой совокупность последовательно выполняемых процессов и операций, в результате которых получают готовую кожу с заданными потребительскими свойствами. Обработка начинается с подготовительных процессов, включающих в себя отмоку и золение.

Отмока является первым жидкостным процессом и проводится в присутствии щелочных реагентов, поверхностно-активных веществ (ПАВ), смачивателей иногда и ферментов. Из шкуры удаляются растворимые белки, консервирующие вещества, кровь, грязь и она приобретает состояние, близкое к парному как по микроструктуре, так и по степени обводнения. При неправильном проведении отмоки в кожах может появиться жесткость, отдушистость, отмин, рыхлость.

По завершению отмоки кожевенное сырье промывают и направляют на золение-обезволашивание, которое включает в себя обработку гидроксидом кальция и сульфидом натрия, также могут добавляться ферменты и ПАВы. Цель золения заключается не только в том, чтобы ослабить связь волоса и эпидермиса с дермой, но и разделить структуру дермы для диффузии химических реагентов в последующих процессах. Неправильное проведение золения может привести к появлению на кожах таких дефектов как подсед, зольная стяжка, отдушистость, садка лицевого слоя, рыхлость, также возможно снижение прочности кож и лицевого слоя [1].

С точки зрения экологии отмочно-зольные процессы являются наиболее водоемкими и дают наибольшее количество загрязнений в сточных водах.

На рисунке 1.1 представлен объем сточных вод при переработке 1 т сырья при различных технологических процессах [2].

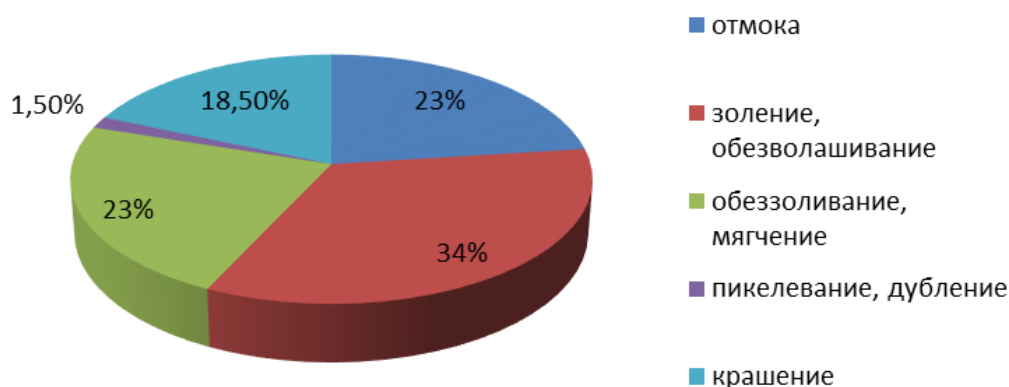


Рисунок 1.1. Объем сточных вод при переработке 1 т сырья КРС

На стадии отмочно-зольных процессов образуется наибольшее количество стоков, около 50% сточных вод приходится на эти процессы. Основными показателями, характеризующими состояние производственных стоков, являются химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК), содержание взвешенных веществ (ВВ), содержание аммонийного азота, общее содержание азота, содержание сульфатов, хлоридов, сульфидов, СПАВ, жира, значение рН.

До 80% ХПК и БПК приходится на стоки от отмочно-зольных процессов [3], которые содержат грязь, кровь, белки, взвешенные вещества, гидроксид кальция, сульфиды, хлориды и имеют высокое значение рН.

В таблице 1.1 приведены данные о составе стоков после проведения отмочно-зольных процессов кожевенного производства по традиционной технологии [4].

Таблица 1.1. Состав (г/л) отработанных растворов после отмочно-зольных процессов

Процесс	Взвешенные вещества	Азот аммонийный	Хлориды	Сульфаты	Сульфиды	Жиры	ХПК	БПК	СПАВ	рН
Промывка	7.6-11.5	-	7.3-14.7	-	-	-	-	2-5		7.9-9.6
Отмока	1.5-3.6	0.01-0.5	6.8-10.1	-	-	0-4.5	0.8-0.9	0.4-2.3	0-0.4	7.6-10.4
Золение-обезволаживание	6.8-35.6	1.6-2.9	0.9-3.6	1.2-2.5	1.0-10.1	0.2-4.6	2.5-13.7	2.0-13.1	0-1.9	8.9-12.2
Промывка	1.5-2.2	0.1-0.2	-	-	0.3-0.6	0.4-0.6	0.9-1.2	0.2-0.3	-	8.2-8.9

Как следует из данных, представленных в таблице 1.1, концентрации загрязняющих веществ в стоках после подготовительных процессов достаточно велики и во многом зависят от вида сырья и технологии обработки.

От отмочно-зольных процессов в атмосферу поступает сероводород и аммиак. Из отработанных растворов с рН менее 9 может выделяться сероводород, который характеризуется высокой токсичностью и неприятным запахом, а из-за разрушения белковых компонентов шкуры возможно выделение аммиака. Предельно допустимой концентрацией (ПДК) сероводорода в воздухе производственных помещений считается 0,008 мг/м³. Также сероводород может образовываться в системах очистки сточных вод под действием анаэробных бактерий. они способны восстанавливать сульфаты до сероводорода, увеличивая его концентрацию в стоках [2].

Сточные воды после отмочно-зольных процессов загрязнены веществами органического и неорганического происхождения на очистку которых предполагается использование дефицитных и небезопасных химических материалов, а также значительный расход средств, энергии и времени. Так, каталитическое окисление сульфатов в присутствии солей

кобальта и марганца может привести к более сильному загрязнению стоков из-за их высокой токсичности. Аэрация сульфидсодержащих стоков с использованием солей марганца происходит медленно и неполно. Существует ограничение на содержание марганца в сточных водах, составляющее для кожевенных заводов 10-100 г/м³ стоков [5].

Поэтому в последние годы особое внимание уделяется исследованиям по разработке новых способов проведения отмочно-зольных процессов и снижению экологической нагрузки на сточные воды [6-10]. Перспективными являются те, которые позволяют существенно уменьшить или исключить применение гидроксида кальция, сульфида натрия, достичь эффективного разделения структуры дермы при максимальном уменьшении объема сточных вод и их загрязненности. К таким способам относятся процессы золени с использованием первичных аминов в комбинации со щелочами, окислительное золение-обезволашивание в присутствии перекисных систем и композиций, содержащих активный хлор, использование ферментных препаратов [11-16]. Несмотря на попытки применить различные реагенты для золени и обезволашивания шкур, до настоящего времени не удалось полностью исключить из технологии гидроксид кальция и сульфид натрия [21], так как именно эти реагенты способны разделять волокнистую структуру дермы с высокой скоростью обезволашивания.

1.2. Структура дермы и ее изменения в отмочно-зольных процессах

Шкура является верхним, кожным покровом тела животного, служащей защитой его организма от внешних воздействий, одновременно участвующей в регулировании обмена веществ, тепла и в восприятии различных раздражений окружающей среды [1,10].

По своему строению шкура состоит из волосяного покрова, эпидермиса, дермы и подкожной жировой ткани.

При производстве кож используется дерма шкуры. Дерма разделяется на два слоя – это сосочковый и сетчатый, но между ними нет четкой границы из-за постепенного перехода одного слоя в другой. Под влиянием различных химических и механических воздействий ее макро- и микроструктура изменяется.

Сосочковый слой своей наружной поверхностью повторяет контуры эпидермиса. Он построен из рыхлой соединительной ткани, где тонкие пучки коллагеновых волокон, также эластиновые и ретикулиновые волокна представляют наиболее выраженные элементы ткани. Они заключены в матрикс – аморфное межклеточное вещество. Сосочковый слой более рыхлый, так как между переплетающимися волокнами расположены волосяные сумки с мышцами, различные железы, кровеносные и лимфатические сосуды.

Сетчатый слой в отличие от сосочкового является самым плотным и прочным слоем, потому что состоит из более мощных, равномерно переплетенных пучков коллагеновых волокон, которые определяют прочность всей шкуры и выделанных из нее кожи.

По химическому составу дерма состоит из белков, воды, липидов, аминокислот, углеводов, ферментов и минеральных веществ. Именно белки являются основной составной частью шкуры. Помимо важнейших волокнистых белков шкуры – коллагена, кератина, эластина и ретикулина, в шкуре содержатся глобулярные белки такие как альбумины, глобулины и сложные белки [10,17].

Глобулярные белки в соответствии со своими функциями растворимы в воде и слабых растворах солей, в то время как волокнистые белки, по существу, нерастворимы.

Одним из основных свойств белков является их способность к распаду до аминокислот [10] – гидролиз. Гидролиз белков возможен при воздействии на них щелочей, кислот, определенных ферментов, при зольении и мягчении

голя, при производстве желатина, в результате гнилостных процессов при длительном хранении сырья.

В состав дермы помимо коллагена входят и неорганические вещества, содержание которых составляет от 0,25 до 0,65% от ее массы в обводненном состоянии. В водной среде, пропитывающей волокнистый каркас дермы, помимо неорганических солей содержатся некоторые глобулярные белки, а также полимерные углеводы. Глобулярные белки состоят из глобулинов и альбуминов. Глобулины экстрагируются из дермы разбавленными растворами кислот или нейтральных солей, а альбумины растворяются в воде, не содержащей примесей. Помимо глобулинов и альбуминов в дерме находится незначительное количество глобулярных белков таких как фосфо-, хромо-, гликопротеидов. Все эти белки удаляются на разных технологических стадиях кожевенного производства [18].

Нерастворимый в воде волокнистый каркас дермы на 80 – 95% состоит из коллагена – одного из наиболее распространенных в природе белков соединительных тканей животных организмов. Особенностью этого белка является многочисленность последовательных уровней его структуры [19].

Коллаген состоит на 50,5% углерода, 25,6% кислорода, 18,0% азота, 5,8 водорода и 0,1% серы. Эти элементы входят в состав аминокислотных остатков полипептидов – простейшего структурного уровня коллагена, а также всех других белков. Полипептиды коллагена содержат 18 разновидностей аминокислотных остатков, 30 % – остатки глицина, в структуре которого вместо боковой цепи расположен атом водорода. Конечные участки полипептидов именуется телопептидными [10,20].

Коллаген шкуры отличается большой гидрофильностью. Так шкура в парном состоянии содержит значительное количество влаги: влагу гидратации и влагу набухания.

Влага гидратации связана с ионизированными группами белка ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{COO}^-$ и др.) за счет ион-дипольного взаимодействия или же с пептидными и

гидроксильными группами белка водородными связями. Влага гидратации органически входит в структуру коллагена и в определенной степени ее стабилизирует. Количество влаги гидратации от массы сухого белка примерно составляет 20 – 60%.

Влага набухания представляет собой остальную часть влаги, содержащейся в шкуре. Полярные группы белка способны с постепенно уменьшающейся энергией притягивать до шести молекул воды, поэтому при погружении дермы даже в чистую воду она набухает. Особенно сильное набухание дермы происходит в растворах щелочей и кислот. Влага набухания удаляется из белка гораздо легче, чем влага гидратации. По своим свойствам влага набухания не отличается от обычной воды.

В щелочной и кислой среде происходит дополнительное усиленное обводнение белков дермы, которое называют нажором. При действии на коллаген кислот и щелочей происходит химическое связывание их с аминными карбоксильными группами белка, образовавшимися вследствие нарушения электровалентных связей в его структуре. Чаще всего этот процесс обратим, но в некоторых случаях, например, при обработке гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуется слабо диссоциирующее соединение, причем Ca^{++} блокирует два заряженных центра ($-\text{COO}^-$), принадлежащих либо одной полипептидной цепочке, либо двум смежным цепочкам. Количественно способность химического связывания характеризуется кислотной или щелочной емкостью.

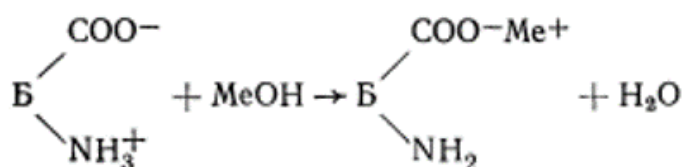
Присутствующие в коллагене водородные связи в кислой и особенно в щелочной среде в значительной степени нарушаются. При интенсивном воздействии кислот и щелочей возможно разрушение даже ковалентных связей (гидролиз пептидных групп). Частичное разрушение структуры коллагена, происходящее в подготовительных процессах, способствует проведению последующего дубления и является одним из факторов,

позволяющему регулировать физико-механические и упругопластические свойства готовой кожи [1].

В процессе отмоки происходит гидратация и набухание коллагена, разделяются структурные элементы коллагена, снижается температура сваривания, за счет ослабления межмолекулярных связей, вызванного набуханием, наблюдается определенная ориентация структуры коллагена, снижается прочность, увеличивается пористость дермы.

В результате зольения микроструктура дермы претерпевает изменения: пучки коллагеновых волокон сначала набухают, затем разделяются на отдельные волокна, межпучковые просветы исчезают, эластиновые волокна в значительной степени изменяются. Усиленное набухание, разрушение связей между структурными элементами дермы, удаление межволоконных веществ приводят к изменению ее структуры и необратимым изменениям линейных размеров.

Химическое взаимодействие компонентов зольной жидкости с коллагеном можно представить следующей схемой:



При взаимодействии дермы с раствором щелочей электровалентные связи в ее структуре нарушаются, и диссоциация основных групп подавляется: положительно заряженная группа NH_3^+ переходит в незаряженную группу NH_2 , а освободившаяся группа COO^- взаимодействует с катионом щелочи, образуя слабо диссоциирующее соединение.

Известно, что коллаген дермы, равно как и другие компоненты присутствующие в ней, например, неколлагеновые белки, обладает способностью реагировать с кислотами и щелочами [21]. Эта особенность коллагена, как и других белков, объясняется тем, что ряд аминокислотных остатков его полипептидных цепей содержит карбоксилы или группы

основного характера. Интенсивность взаимодействия и характер, происходящих при этом изменений, связанный с разрыхлением структуры коллагена, определяют по показателю «выплавляемости» [22]. При этом исходят из положения, что при прочих равных условиях количество экстрагированного желатина находится в непосредственной зависимости от степени разрыхления коллагена за счет разрыва части внутри- и межмолекулярных связей, в том числе под действием кислот.

К одному из наиболее важных свойств коллагена относится набухаемость его в слабых растворах щелочей и кислот. Степень набухания определяется увеличением массы образца в результате обводнения.

Воздействие щелочей на белки дермы приводит к необратимому разрушению некоторых межмолекулярных связей и способствует дополнительной гидратации, которая проявляется в эффекте набухания [23], а дополнительное щелочное набухание приводит к значительным изменениям в тонкой структуре коллагена [10].

При хорошо контролируемом и правильно проведенном процессе зольения-обезволашивания происходит очистка коллагеновой волокнистой структуры шкуры, удаляются межволоконные и кератиновые белки. Так как воздействие традиционных способов зольения на такие составные части шкуры, как липиды, ретикулин и эластин сводится скорее к преобразованию их, чем к удалению из шкуры, то нельзя точно утверждать, что шкура после зольения полностью освобождена от всех неколлагеновых компонентов [10, 24].

При рассмотрении механических свойств волокнистого коллагена необходимо учитывать наличие в коллагене шкур животных ряда структурных элементов таких как полипептидная цепь, трехспиральная спираль, фибрилла, первичное волокно, пучок волокон. Пучки волокон в результате сложного переплетения образуют грубую макроскопическую структуру дермы, в которой имеются также другие волокна и межволоконное вещество [19].

Поэтому механические свойства соединительной ткани шкур определяются не только химической природой и строением высокомолекулярного вещества – коллагена, но и макроструктурой дермы.

Изменения при деформациях в волокнах происходят в молекулярной структуре, т. е. нарушаются связи, изменяется конформация цепей, и они сдвигаются относительно друг друга. В кожной ткани при деформациях, кроме того, изменяется ориентация волокон. Деформация коллагеновых пучков [10] связана с особой конформацией молекулярных цепей и макроструктурой.

Золение оказывает существенное влияние на формирование свойств готовой кожи и прежде всего на такие показатели, как предел прочности при растяжении, удлинение и пористость. С увеличением продолжительности золения предел прочности при растяжении несколько уменьшается, возрастает общее и пластическое удлинение [25].

Упруго-пластические свойства дермы относятся к числу характеристик, отражающих сложные изменения, происходящие в структуре кожи, которые определяются гистологическим строением коллагена [26]. В структуре дермы под влиянием технологических обработок происходят существенные изменения, обнаруживающиеся по деформационному поведению кож и их реологической реакции при наложении или снятии нагрузки. Внешняя сила, действующая на структуру дермы, распределяется на отдельные элементы структуры, что приводит к смещению, ориентации или деформированию волокон. Известно, что полная деформация кожи состоит из трех составляющих: мгновенно-упругой, высокоэластической и пластической.

Деформационные свойства характеризуют сложные изменения, происходящие в структуре кожи, которая предопределена гистологическим строением коллагена дермы шкуры и модифицирована химико-технологической обработкой [10, 27].

Основным результатом расщепления является достижение определенной степени продольного расщепления, а не поперечного расщепления. Процессы разделения надфибрилярной микроструктуры дермы и ее фибрилл, а также расщепления коллагена тесно связаны с качеством получаемого полуфабриката или кожи и определяют их свойства [9].

В работе Марковой Т.А. [28] показано изменение структуры дермы в процессе зольения. Доказано, что от пористости, приобретенной дермой в процессе зольения зависят свойства готовой кожи. Для получения кожи с хорошими гигиеническими свойствами необходимо разделить структуру дермы и получить максимально возможную пористость, увеличение которой будет способствовать хорошей диффузии дубящих соединений хрома в структуру [10].

Происходящие при зольении необратимые изменения дермы, обусловлены растворением межфибрилярного вещества, разделением пучков дермы вследствие нарушения прочности, ослаблением межмолекулярного взаимодействия в структуре дермы [1,10].

В процессе физико-химических и механически обработок, связанных с разрывом и восстановлением нативных связей, а также с образованием новых сшивок, удалением сопутствующих коллагену белковых компонентов, способность сетчатой структуры дермы реагировать на механические возбуждения меняется в достаточно широких пределах [23].

При действии щелочей, кислот и других реагентов, используемых в подготовительных процессах кожевенного производства, изменяются соотношения между мгновенной, высокоэластической и вязкотекучей деформациями дермы [29].

Также при обработке щелочными растворами наблюдается изменение угла наклона пучков коллагеновых волокон, что вызывает увеличение напряжений в дерме, которое оказывает влияние на условный модуль упругости и коэффициент пластической вязкости [30-32].

В процессе зольения значительные изменения претерпевает модуль упругости в результате дополнительной гидратации, проявляющейся в набухании голья и удалении основной части межволоконных белков.

В случае использования гидроксида натрия абсолютные значения коэффициента пластической вязкости и мгновенной упругости больше, чем при зольении гидроксидом кальция. Кроме того, уменьшению мгновенной упругости и пластической вязкости способствует разволокнение коллагена при длительном зольении и переход в раствор неколлагеновых белков [10].

Таким образом, можно сделать вывод, что упруго-пластические свойства дермы зависят от способа обработки и определяются особенностями структуры дермы. Полученные данные могут быть использованы для экспериментальной оценки изменений структуры на стадии подготовительных процессов, связанных с разделением структуры дермы, явлениями гидратации и набухания [10].

1.3. Современные технологии отмочно-зольных процессов

Как уже говорилось выше отмочно-зольные процессы относятся к экологически проблемными процессами кожевенного производства, а также являются наиболее длительными и трудоемкими, в связи с этим поиск новых подходов к их интенсификации и совершенствованию представляется одним из важнейших направлений научно-исследовательских работ.

В настоящее время самым распространённым и самым применяемым методом зольения – обезволашивания на кожевенных заводах является известково-сульфидный, имеющий следующие недостатки [1, 10, 16, 33]:

- использование в больших количествах экологически опасного вещества – сульфида натрия;
- использование в больших количествах плохо растворимого гидроксида кальция;

– длительная продолжительность процессов.

Использование гидроксида кальция приводит к образованию нерастворимых кальциевых мыл, которые затрудняют диффузию реагентов во внутренние слои кожи, а сульфиды уменьшают содержание кислорода в сточных водах, что приводит к замедлению биологических процессов [21].

Поэтому исследования, направленные на поиск альтернативных методов проведения отмочно-зольных процессов, приводят к необходимости использования ферментов, вспомогательных материалов, гидроксидно-щелочных растворов, ПАВ, аминов, и др [10].

Методом совершенствования отмочно-зольных процессов является использование в подготовительных процессах пероксидно-щелочных систем.

К одному из таких методов относится «Кислая отмока», разработанная в НПО «ЦНИИКП» [34, 35]. Отмока по этой технологии производится в кислой среде, а затем постепенно осуществляется переход в щелочную область и проводится пероксидно-щелочное обезволашивание с использованием минимального расхода сульфида натрия.

Высокая степень обводненности сырья, достигаемая в результате кислой отмоки, позволяет обеспечить оптимальные условия для проникания компонентов зольной жидкости к волосяным сумкам, что способствует ослаблению связи волоса с дермой, разрыхлению клеточных структур эпителия, получению более чистого голья. Проведение отмоки в кислой среде не требует введения биоцидов, поскольку низкие значения рН препятствует размножению бактерий.

Технология предусматривает проведение отмочно-зольных процессов в подвесных барабанах при постоянном их вращении. Отмока выполняется после предварительной промывки и мездрения в присутствии 2,0 % 1,2-бензолдикарбоновой (фталевой) кислоты от массы сырья при ж. к. 1.5. Равномерного обводнения шкур удается достичь за 4-5 ч обработки. В процессе зольения используются гидроксид натрия и сульфид натрия в

количестве соответственно 2,0 % и 1,0 % от массы сырья. Продолжительность процесса составляет 5-6 ч. За счет введения 2,5% пероксида водорода от массы сырья в отработанные зольные растворы происходит полное разрушение сульфидов. Минимальная продолжительность обработки которой составляет от 30 до 60 минут. После завершения технологического цикла при ж. к. 2 производится промывка голья в течение 30 мин.

Кожи, выработанные по нетрадиционной технологии «Кобра», по своим физико-механическим свойствам и химическому составу не уступают, козам, обработанных по традиционной технологии. Голье характеризуется гладкой лицевой поверхностью, отсутствием стяжки, отдушистости и подседа.

Технология с использованием кислой отмоки позволяет значительно сократить расход химических материалов, прежде всего, гидроксида кальция и сульфида натрия, обеспечить экологически приемлемые показатели отработанных растворов, сократить длительность обработки до 10 - 12 часов.

Недостатками данной технологии являются высокая стоимость химических материалов, необходимость предварительного мездрения в сырье, необходимость установки на заводах специальной аппаратуры для подготовки растворов пероксида натрия [10, 29].

Также эффективность использования пероксида водорода установлено в работах [16, 21, 36]. Удаление сульфидов в отработанных зольных растворах основано, в частности, на том, что присутствующая в растворе щелочь активирует разложение окислителя и способствует более полному переводу сульфидов в нейтральные соединения. Экспериментально установлено, что полное разрушение сульфидов происходит при введении в отработанные зольные растворы 2,5% пероксида водорода концентрацией 30% от массы сырья, разбавленного водой в отношении 1:10. Минимальная продолжительность обработки составляет 30 минут, а максимальная – 60 минут. Увеличение продолжительности обработки более 60 и расхода

пероксида водорода свыше 2,5% приводит к чрезмерному разволокнению структуру дермы и повреждению лицевой поверхности кожи.

В работе [25] рассмотрена экологически чистая технология обезволашивания и разделения структуры дермы шкур КРС с использованием пероксида водорода в кислой среде. Предложенная технология позволяет исключить из процесса агрессивные вещества – сульфид натрия, гидроксид кальция, что в значительной степени упрощает очистку сточных вод.

Для избавления сточных вод от присутствия сульфидов и сокращения времени обработки в работе [16] предложен способ обезволашивания с применением пероксида водорода и добавлением в зольную жидкость вместо гидроксида натрия, который повреждает лицевую поверхность кожи, гидроксида кальция. Температура сваривания полуфабриката, полученного по предложенному способу, была сравнима с температурой сваривания полуфабриката, полученного стандартным методом. Однако недостатком является низкие физико-механические свойства, чем при стандартном обезволашивании-золении.

Также для уменьшения содержания сульфидов в сточных водах и сокращения времени обработки в работе [37] был предложен быстрый способ обезволашивания-золения с использованием пероксида кальция. Но, данный способ не дал положительных результатов, так как обезволашивание произошло только частично и требовало дальнейшей обработки для полного удаления волоса.

Исследования, проведенные в США [38, 39] показали, что расход перекиси водорода в количестве 8 % было достаточно для удовлетворительного обезволашивания. Шкура, обезволашенная в присутствии пероксида водорода, имела лучшие показатели скольжения при мездрении и двоении, чем те, которые были обезволашены стандартным методом, основанным на использовании сульфида натрия и гидроксида кальция. Кожи, полученные с использованием перекиси водорода и аминов,

имели низкое содержания оксида хрома и низкие значения предела прочности и нагрузки при разрыве, чем кожи, полученные при обезволашивании сульфидом натрия и известью. Добавлении аминов в процессе обезволашивания дает возможность сократить расход пероксида водорода.

Также к нетрадиционному способу золения можно отнести использование гидроксида натрия [10, 40]. В результате такой обработки внешние слои шкуры набухают слабо, а дерма полностью гидратируется. Метод основан на том, что в присутствии высоких концентраций хлорида натрия избыточное набухание под действием гидроксида натрия подавляется.

Обезволашивание шкур под действием сульфида натрия протекает быстрее, чем при эквивалентном количестве гидроксида натрия. Это связано с тем, что под действием сульфида натрия разрушаются кератин волоса и эпидермис.

Золение проводят в присутствии 2% сульфида натрия и 6,5% гидроксида натрия от массы при Ж.К 1 при температуре 15°C. Обработка проходит в барабане, который вращают по 5 минут каждые 3, а затем оставляют на ночь в покое. После 30 мин вращения выгружают из барабана, обезволашивают и мездрят.

Применение такого метода золения позволяет снизить расход воды, а в отработанной жидкости содержится меньшее количество белков. Шерсть после такой обработки не свойлачивается, сушится в несколько раз быстрее, и хорошо осаждается на фильтрах.

В то же время в присутствии гидроксида натрия в зольной системе, приводит к сильному гидролизу белков. Голье, полученное таким образом, сильно набухшее, борушистое и скользкое.

Использование в количестве 4% от массы сырья гидроксида натрия приводит к практически полному растворению эпидермиса в течение 5-7 часов обработки, но лишь на 20% разрушает собственно кератин волоса. Также

применение гидроксида натрия на стадии золениа способствует омылению натуральных жиров [10, 29, 41].

Авторами [42] предлагается проводить обезволашивание шкур сразу после убоя скота. Обработку проводят с добавлением в два приема сульфида натрия в количестве 6,2 % при температуре 35°C, а для нейтрализации сульфидов используют 3% пероксида водорода. Но такой метод подходит не для всех регионов [10].

Существует ряд работ [43, 44] по окислительному золению-обезволашиванию, характеризующихся отсутствием вредных веществ в стоках и незначительным потреблением воды. При такой окислительной обработке совмещаются процессы отмоки, золениа и обезволашивания, исключаются процессы мягчения и пикелевания, а также многочисленные промывки полуфабриката. В процессе обработки не происходит нажора гольа, что исключает ряд дефектов, свойственных сульфидно-известковому методу обезволашивания [10].

В работах [38, 39] показано, что пероксидно-щелочная обработка в присутствии с органическими добавками – аминами, позволяет в достаточной степени подготовить структуру дермы для диффузии в нее дубящих реагентов, что создает благоприятные условия для формирования объема готовых кож. Экспериментально установлено, что при введении аминов в процессе окислительного обезволашивания можно получить более раскрытую внутреннюю поверхность дермы за счет удаления из дермы балластных белков и разволокнения ее волокнистой структуры [10].

Существующий метод золение кожевенного сырья путем хлорирования [45], предполагает полное исключение использования сульфидов. Возможность применения хлора, как сильного и относительно дешевого окислителя, для обезволашивания шкур основан на разрушении дисульфидных связей кератина в водной среде с образованием сульфохлоридов. В результате кератин переходит в активную форму по

отношению к щелочным веществам и тем самым создается возможность удаления кератина из шкур при обработке содой или аммиаком.

В МТИЛПе была исследована возможность проведения процесса окислительного обезволашивания с использованием хлорсодержащих окислителей, таких, как хлорамин-Б и двухосновная соль гипохлорита кальция [10, 45].

По данной методике промывка сырья в течении 1 часа проводится в барабане при Ж.К.= 2 и температуре 18 - 20°C с расходом сульфида натрия 0,8 - 1 г/л, АВ - 0,3 % от массы сырья. Окислительную обработку проводится в течении 8 часов при Ж.К.= 1 и температуре 35°C с добавлением соляной кислоты в количестве 22 г/л, 15 % окислителя от массы сырья и 10 % бутилового спирта от объема обрабатываемой жидкости, после обработки проводится промывка при Ж. К. = 2 и температуре 20°C, продолжительность 0,5 ч.

С точки зрения техники безопасности предлагаемая технология не представляет дополнительных затруднений, так как хлор отрабатывается практически полностью.

В работе [46] предлагается проводить окислительное обезволашивание хлоритом натрия в кислой среде. Результаты показали, что полученные кожи имеют повышенную плотность, пониженное связывание дубителей, более низкое равновесное содержание влаги и меньшую тягучесть [10] обработки зольной жидкостью, содержащей $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S}$.

В способе окислительного обезволашивания наряду с преимуществами имеются ряд существенных недостатков:

- использование в большом количестве токсичных материалов, представляющих опасность здоровью рабочих отменно-зольного цеха;
- высокая стоимость материалов;

- необходимостью проведения процессов в барабанах из нержавеющей стали, поскольку под действием окислительных процессов деревянные барабаны быстро разрушаются [10].

В экологическом плане более эффективно ферментативное обезволашивание. Ферменты (энзимы) – это биологические катализаторы, которые в определенных значениях рН среды и температурных условиях способны ускорять отдельные химические реакции. Они являются продуктами микроорганизмов (бактерии, дрожжи, грибки), благодаря этому в результате их выброса в окружающую среду они не создают проблем экологического характера [10].

Протеолитические ферменты (протеазы) возможно использовать на разных стадиях процесса производства кожи, так как они способны катализировать реакции расщепления белков [10,47].

Помимо ослабления связи эпидермиса с дермой ферментные препараты обладают способностью ускорять гидролиз глобулярных белков и полисахаридов, интенсифицировать растворение межволоконного вещества, что ведет к разделению пучков волокон на более тонкие субэлементы структуры. Таким образом, наиболее эффективными препаратами являются ферменты, имеющие в своем составе несколько активных каталитических центров.

В последнее годы на рынке имеется большой ассортимент ферментных препаратов, которые могут быть использованы в кожевенном производстве для обезволашивания сырья. Наряду с наиболее распространенными, такими как: протосубтилин, препараты из поджелудочной железы, щелочная протеаза и др., активно внедряются в технологию новые материалы, например, протолихетерм, полученный культивированием штамма *Bacilluslicheniformis* 103, который обладает уникальным комплексом гидролитических ферментов, состоящим из трех протеаз (сериновая, щелочная протеаза, нейтральная протеаза и глутамил энзопептидаза) двух термостабильных ферментов

амилолитического и небольшого количества ферментов целлюлолитического действия [48,50].

В работах описаны основные принципы ферментативного обезволашивания с использованием протолихетерма при обезволашивании кожевенного сырья [47, 49].

Ферментный препарат Протолихетерм используется для интенсификации отмочно-зольных процессов кожевенного производства, при расходе 0,1% в процессе отмоки степень обводненности сырья через 8 часов свыше 66,0%; сокращение расхода сульфида натрия и гидроксида кальция, соответственно, с 3,2% до 2,0% и с 4,6% до 1,5%, при этом получить чистое упругое прозеленное голье без подседа.

В работе Потушинской Е.В. показано применение иммобилизованных ферментных препаратов для обезволашивания кожевенного сырья. Технология обезволашивания шкур животных иммобилизованными ферментами позволяет получить кожи для верха обуви стандартного качества, интенсифицировать процесс обезволашивания шкур за счет сокращения длительности процесса, сохранить неповрежденный волос, пригодный для дальнейшей промышленной переработки, значительно сократить объем сточных вод и снизить в них содержание загрязняющих веществ, улучшая тем самым экологическую обстановку кожевенного производства [50].

Обезволашивание ферментами способствует полному удалению гнейста и других кератиносодержащих остатков из голья. Такая обработка не повреждает шерсть и по качеству соответствует стриженной шерсти. Полученное голье пригодно для производства кожи с натуральной лицевой поверхностью анилиновой отделки.

Такой метод зольно-обезволашивания требует больших финансовых затрат, а также отсутствуют ферменты с комплексом свойств [10].

Таким образом, методы окислительного и ферментативного золениа-обезволашивания не нашли широкого распространения, так как экономически не оправдываются и нуждаются в дальнейшем совершенствовании.

Следующим направлением по совершенствованию жидкостных процессов является разработка и исследование возможности использования вспомогательных химических материалов, введение которых в минимальном количестве будут ускорять проникновение компонентов зольной жидкости в структуру дермы, предотвращать появление дефектов голя и готовой кожи, способствовать сокращению расхода токсичного сульфида натрия [10].

В работе [51] авторами была разработана технология подготовительных процессов кожевенного производства с использованием высокоэффективных вспомогательных материалов целевого назначения, позволяющих сократить уровень техногенного воздействия на окружающую среду и длительность цикла обработки сырья при улучшении качественных параметров полуфабриката и готовой кожи. Роль вспомогательных материалов заключается в увеличении степени дисперсности основных компонентов зольной жидкости, повышения растворимости гидроксида кальция и достижения необходимого разделения структуру дермы [10].

В качестве вспомогательных материалов использовались карбоксиметилированный крахмал (КМК) и полиэтиленполиамин (ПЭПА) и полученные на их основе Анавит СПА и Анавит ПСБ. Основной идеей работы было увеличение скорости диффузии зольных реагентов в структуру дермы, что предполагает исследование влияния вспомогательных материалов на дисперсность зольных растворов в зависимости от концентрации гидроксида кальция и сульфида натрия [10].

При использовании ПЭПА происходит ускорение вымывания белков из шкуры, вследствие чего формируется открытая пористая структура дермы, доступная для последующих физико-химических обработок.

Технология предусматривает проведение подготовительных процессов с расходом щелочных реагентов – гидроксида кальция – 2,0% и сульфида натрия – 2,0% от массы сырья в течение 14 - 16 часов, при жидкостном коэффициенте 1,5 и температуре обрабатываемой жидкости 22 - 24°С. При этом содержание сульфидов в отработанном зольном растворе составляет 1,3 - 1,5 г/л.

По органолептической оценке, кожи, выработанные с использованием вспомогательных материалов целевого назначения, обладают меньшей воротистостью, большей эластичностью, без отдушистости лицевой поверхности и стяжки, равномерно окрашены [10].

Такая технология производства кож с использованием вспомогательных материалов целевого назначения Анавит СПА и Анавит ПСБ позволяет:

- снизить расход гидроксида кальция на 40 % и сульфида натрия на 15 % по сравнению с традиционными технологиями;
- снизить содержание сульфидов в конце зольения с 3 – 5 г/л до 1 г/л;
- повысить сортность кож до 2,5 % за счет уменьшения воротистости, стяжки и ликвидации отдушистости;
- увеличить выход кож по площади до 3%;
- получить кожи с более высокой прочностью лицевого слоя [21].

В последнее время в отмоке и зольении для интенсификации процессов применяются физико-механические методы активации, такие как ультразвук (УЗ) [52], давление [53], вакуум [54] и т.д.

В работе [52] в процессах зольения-обезволаживания применяют УЗ обработку с использованием гидроксида кальция, сульфида натрия, борной кислоты и ряда вспомогательных веществ, в результате чего полное проникание в дерму химических материалов достигается за 3 часа, при этом показатель химической потребности кислорода (ХПК) снижается в 2-3 раза. Значительное сокращение длительности жидкостных процессов и увеличение

прочностных свойств готовой продукции при УЗ воздействии с частотой 22 кГц отмечается в работе.

А в работе [55] показано влияние УЗ активации зольной жидкости на распределение частиц гидроксида кальция (основного ее компонента) по размерам. Если учесть, что в жидкой фазе гидроксид кальция присутствует в виде золя $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaOH^+ и Ca_2^+ , то УЗ обработка такой системы будет существенным образом сказываться как на соотношении указанных форм кальция, так и на размере частиц.

УЗ обработка растворов гидроксида кальция осуществлялась в аппаратах с частотой 18 кГц и 44 кГц. С увеличением времени озвучивания раствора происходит диспергирование частиц, которое достигает максимума при 15-ти минутном воздействии УЗ. Затем, происходит агрегация частиц и, при 30-ти минутной УЗ обработке, скорость осаждения частиц гидроксида кальция резко возрастает.

Для подготовки технологических растворов гидроксида кальция с высокой степенью дисперсности оптимальная длительность УЗ активации при частоте 44 кГц составит 5 минут для высококонцентрированных растворов и 10-15 минут для разбавленных. При частоте 18 кГц оптимальные результаты можно получить при УЗ воздействии на раствор в течение 10-15 минут.

Следовательно, в условиях ультразвукового воздействия на обрабатываемую жидкость при минимальном расходе химических материалов можно значительно ускорить отмочно-зольные процессы [10].

В Казанском государственном технологическом университете для интенсификации процессов отмоки и дубления применяют неравновесную низкотемпературную плазму пониженного давления [56-59].

В работе Мухаметшина А.М. [58] разработана технология отмочно-зольных и дубильных процессов в производстве хромовых кож с применением неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления.

По мнению авторов, высокочастотная плазменная обработка кожевенного сырья в технологии производства полуфабрикатов хромового дубления приводит к морфологическим изменениям надмолекулярных структур коллагена, проявляющихся в укрупнении и разделении фибрилл и волокон в сырье, разделении волокон и пучков в голье и в полуфабрикате.

Показано, что обработка кожевенного сырья перед отмокой и голья перед дублением приводит к сокращению процесса отмоки на 4-6 часа, дубления на 2 часа, за счет разделения надмолекулярных структур коллагена дермы, посредством нарушения слабых межмолекулярных связей. Температура сваривания кожевенного сырья после высокочастотного плазменного воздействия снижается на 3,2-4,6%, при этом пористость возрастает на 11,5-22,3%, намокаемость на 21,6-22,8%. полученный полуфабрикат по данной технологии обладает улучшенными прочностными и эластичными характеристиками: предел прочности при растяжении на 9,3-15,0%, а удлинение при напряжении 10 МПа на 22,9-36,3% по сравнению с полуфабрикатом, выработанным по типовой технологии [58].

1.4. Перспективы использования электрохимической активации для интенсификации технологических процессов

Явление электрохимической активации (ЭХА) воды и водных растворов было открыто академиком, доктором технических наук, профессором Витольдом Михайловичем Бахиром в 1975 году.

Еще в 1972 Бахир году впервые обратил внимание на то, что, полученные в диафрагменном электрохимическом реакторе из слабоминерализованной воды анолит и католит отличаются по физико-химическим параметрам и реакционной способности от католита и анолита, приготовленных путем растворения в воде химических реагентов. Различия в свойствах только что полученных католита и анолита разбавленных водно-солевых растворов от их химических моделей-аналогов не являются

постоянными и стабильными во времени. По прошествии некоторого времени (время релаксации) свойства и реакционная способность анолита и католита, самопроизвольно изменяясь, становятся равными соответствующим параметрам их химических моделей. В конечном итоге законы электролиза строго выполняются, но не сразу, а лишь по прошествии достаточно длительного времени – в общем случае от десятков минут до десятков и даже сотен часов [66].

Значительные различия, обнаруженные в реакционной способности и физико-химических параметрах, дали В.М. Бахиру основание сформулировать основные принципы технологии электрохимической активации, а жидкости в метастабильном состоянии после электрохимической униполярной обработки назвать электрохимически активированными.

Явление ЭХА заключается в том, что в результате униполярной электрохимической обработки в анодной или катодной камерах диафрагменного электролизера разбавленные водные растворы минеральных солей переходят в метастабильное состояние и проявляют в течение нескольких десятков часов повышенную реакционную способность в различных физико-химических процессах [60].

Электрохимически активированные растворы чаще всего получают из разбавленных (от 0,05 до 5,0 г/л) растворов неорганических веществ, например, раствор хлорида натрия в питьевой воде, также можно синтезировать и из дистиллированной или очищенной для гемодиализа воды с добавлением электролитов.

Таким образом, ЭХА позволяет преобразовать пресную или слабосоленую воду в технологический раствор, обладающий многими функциональными свойствами без дополнительных затрат химических реагентов.

Состав минеральных солей в исходной воде, вид и режим электрохимического воздействия, конструкция и электрохимические

характеристики реактора все это влияет на свойства воды, подвергнутой электрохимической обработке. На рисунке 1.2 схематично изображен простой технологический процесс обработки питьевой воды в диафрагменном проточном электрохимическом реакторе.

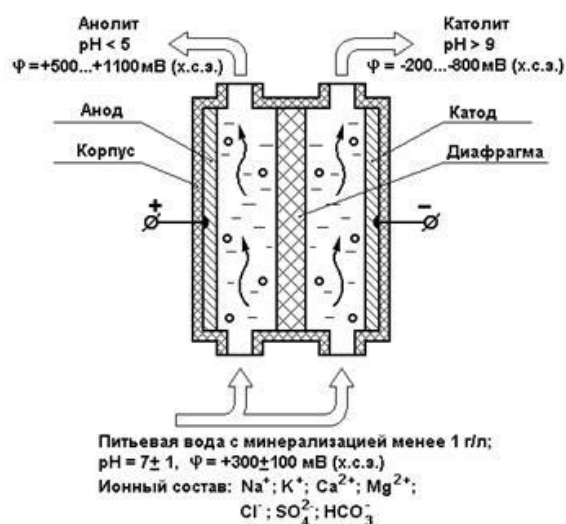


Рисунок 1.2. Схема обработки питьевой воды

Вода с небольшим содержанием солей поступает в катодную и анодную камеры диафрагменного электрохимического реактора, где происходит электрохимическая активация. За счет диафрагмы, которая представляет собой пористую диэлектрическую перегородку между электродами реактора, не происходит смешивания воды (растворов) в анодной и катодной электродной камерах, но обеспечивает ионный обмен между ними. При этом каждый раствор обрабатывается в электрическом поле сверхвысокой напряженности у поверхности электрода одной полярности при отсутствии перемешивания с жидкостью у электрода противоположной полярности. В результате указанного воздействия растворы переходят в термодинамически неравновесное состояние и в течение 24 часов проявляют аномально высокую химическую активность.

Раствор, получаемый у анода, принято называть «анолитом», а раствор, получаемый у катода - «католитом» [61].

В катодной камере реактора вода насыщается продуктами катодных электрохимических реакций, обычно гидроксидами металлов, образовавшимися из растворенных солей, гидроксид-ионами, водородом. При анодной же обработке вода насыщается продуктами окисления, в том числе кислотами, синтезированными из растворенных солей, кислородом, хлором.

Наличие устойчивых электрохимически синтезированных щелочей в католите и кислот в анолите не является признаком их активированности, как не являются им соответственно высокие и низкие значения рН католита и анолита, сохраняющие свое значение длительное время при хранении.

Активированное состояние воды и растворов в результате униполярной электрохимической обработки проявляется в аномальной реакционной способности католита и анолита в окислительно-восстановительных реакциях, в их каталитической, биокаталитической активности, в аномальной физико-химической активности при взаимодействиях на границе раздела фаз и коррелирует с измеряемыми параметрами, такими, как рН, окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП), поверхностным натяжением, диэлектрической проницаемостью, электропроводностью и другими [62].

В настоящее время современные электрохимические активаторы позволяют получать следующие виды активированной воды:

- анолит кислотный ($\text{pH} \leq 5$);
- анолит нейтральный ($\text{pH} = 6 \pm 1$);
- анолит щелочной ($\text{pH} = 7 - 8$);
- католит нейтральный ($\text{pH} = 7 - 8$);
- щелочной католит ($\text{pH} > 8$).

Известно несколько факторов, обуславливающих физико-химическую активность анолита и католита. Первый из них это то, что щелочи, кислоты и другие стабильные продукты электрохимических реакций в католите и анолите заменяют традиционные химические добавки и обеспечивают достижение лучших результатов при использовании их вместо обычной воды.

Второй – высокоактивные неустойчивые продукты электрохимических реакций, время жизни которых ограничено несколькими часами. Они значительно усиливают проявление кислотных, окислительных, щелочных и восстановительных свойств анолита и католита. Получить их в воде путем растворения химических реагентов, как правило, невозможно вследствие уникальности условий электрохимического синтеза.

Анолит и католит приобретает свойства катализатора самых различных химических реакций, в том числе биохимических, за счет долгоживущих диссипативных структур, сформированных в области объемного заряда у поверхности электродов, как свободных, так и в виде гидратных оболочек ионов, молекул, радикалов, атомов. Именно квазиустойчивые изменения воды в электрическом поле у поверхности электрода с напряженностью до нескольких миллионов вольт на сантиметр являются причиной ее активации.

Цель электрохимической активация заключается в том, чтобы придать воде необходимые функциональные свойства. В таблице 1.2 приведены физико-химические свойства электроактивированной воды [63].

Таблица 1.2. Физико-химические свойства электроактивированной воды

Католит	Анолит
<ul style="list-style-type: none"> - обладает биологической активностью, стимулятор роста и развития жизнедеятельности живого организма и растений; - обладает свойствами катализаторных процессов; - обладает повышенной растворяющей способностью; - обладает экстрагирующей способностью; - нейтрализует коррозионно-агрессивные свойства газожидких сред; - обладает повышенной сорбционно-химической активностью; - обладает пониженной величиной поверхностного натяжения и повышенной смачиваемостью. 	<ul style="list-style-type: none"> - обладает активными бактерицидными свойствами; - является антисептиком и консервантом; - обладает свойствами замедлять жизнедеятельность живого организма и растений; - обладает ингибирующими свойствами в различных технических процессах.

За счет окисления воды у поверхности анода выделяется кислород, газообразный хлор, происходит насыщение раствора высокоактивными окислителями: Cl^* , HOCl , O^* , OH^* , ClO^- , O_3 , H_2O_2 , HO_2 , ClO_2 , Cl_2O и др.

Обеззараживающий эффект (биоцидность) данных оксидных продуктов, превышающий в 150-200 раз биоцидность гипохлоритных растворов, объясняется участием ионов H^+ и OH^- в реакциях взаимодействия с равными по концентрации ионами OCl^- и молекулами хлорноватистой кислоты с органическими веществами микробных тел (RH_2). Распад промежуточного активного комплекса $-\text{ClO}\dots\dots\text{RH}_2\dots\dots\text{HClO}$ сопровождается образованием свободных радикалов ClO^* , OH^* , O^* , H^* , на поверхности биополимера RH_2 , что приводит к его окислению. При взаимодействии соединений активного хлора с органическими примесями происходит полная окислительная деструкция.

В результате чего в анодной зоне образуется хлорноватистая кислота гипохлорид, хлорат и перихлорат натрия, перекись водорода. Данный раствор обладает антисептическими и бактерицидными свойствами. В катодной зоне происходит выделение газообразного водорода и образование щелочи. Кроме того, в катодите образуется избыточное количество гидроксил ионов, которые являются стимуляторами роста и развития животных и растений [63].

Таким образом, ЭХА позволяет без применения химических реагентов направленно изменять в очень широких пределах кислотно-основные, окислительно-восстановительные и каталитические свойства воды, разбавленных водных растворов и использовать такие метастабильные жидкости вместо традиционных растворов химических реагентов в различных технологических процессах с целью экономии энергии, времени, материалов и затрат труда.

Последние несколько лет электрохимическая активация (ЭХА) стала привлекать все большее внимание ученых и специалистов различных отраслей возможностью безреагентного экологически чистого изменения кислотно-

щелочных и окислительно-восстановительных свойств воды различной степени минерализации.

Благодаря использованию электрохимической активации происходит экономия энергии, труда, времени и материалов, а также достижение новых свойств и результатов. За счет того, что химически активные реагенты синтезируют на месте их применения, исключается транспортировка и хранение опасных веществ. На рисунке 1.3 представлены экологические преимущества технологий с использованием электрохимической активации [64].

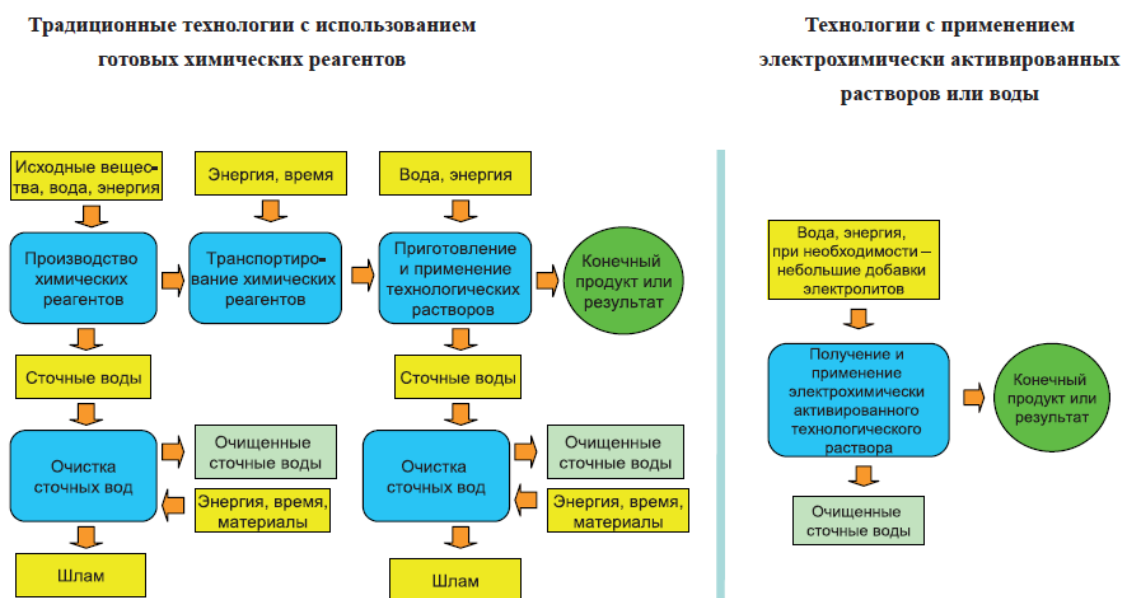


Рисунок 1.3. Экологическая безопасность технологий электрохимической активации воды

Существующие преимущества электрохимической активации, такие как экологическая чистота, эффективность, экономичность и универсальность позволяют:

- значительно сократить или полностью исключить количество химических реагентов в технологических процессах с использованием воды и водных растворов, а также сократить или полностью исключить необходимость очистки сточных вод;

– значительно повысить эффективность технологических процессов за счет уменьшения затрат труда, времени, материалов улучшения качества и функциональных свойств конечных продуктов;

– экономичность во многих случаях достигается за счет использования в процессе электролиза доступных и дешевых реагентов – соли и воды, а также за счет отсутствия необходимости в доставке, хранении и обеспечении безопасности при использовании различных опасных реагентов, т.к. использование специальных электрохимических установок позволяет получать и подавать к месту применения традиционно опасные реагенты безопасным способом в любом месте, в любое время, в любом необходимом количестве [64, 65].

Благодаря перечисленным преимуществам техника и технологии электрохимической активации эффективно используются как отдельными людьми, так и для масштабных решений задач в различных сферах.

На сегодняшний день ЭХА-технологии нашли применение в медицине, обработке металлов, черной и цветной металлургии, бурении скважин, разработке нефтяных и газовых месторождений, нефтехимической и химической промышленности, электронной промышленности, горном деле, транспорте, лесной, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности, промышленности строительных материалов, легкой и пищевой промышленности, коммунальном хозяйстве, водоподготовке, военном деле, сельском хозяйстве, животноводстве, птицеводстве, растениеводстве, пчеловодстве и рыбоводстве [67-77].

Также существуют ряд работ, направленных на применение электроактивированных растворов в меховой промышленности.

В 1982 году ученые в Татарском ордена Ленина производственном меховом объединении им. Х. Ямашева проводили промышленные испытания по применению электрохимически активированных анолита и католита пресной воды на различных стадиях технологического процесса. Католит

применяли на стадиях крашения и промывки, а анолита на стадиях протравления и жирования. Результаты показали, что повышается качество меховых изделий, а также существенно уменьшается расход химических реагентов, на 50 % уменьшается загрязненность сточных вод.

При облагораживании меховых овчин с повышенным и устойчивым блеском волосяного покрова получают путем люстрирования извитого волоса, придания ему блеска, рассыпчатости с последующей прочной фиксацией его в выпрямленном состоянии. Для выпрямления используется водный раствор муравьиной кислоты и этилового спирта. Для фиксации – водный раствор формалина, спирта этилового и монохлоруксусной кислоты. Для того чтобы повысить качество овчин, а также сократить на 40-50 % расход токсичных и опасных химических реагентов ученые предложили шкуры перед люстрированием промывать электрохимически активированным анолитом воды с минерализацией от 0,5 до 1,0 г/л, имеющим ОВП +1050 ... +1250 мВ [78].

Для того, чтобы существенно сократить процесс выделки шкур, включающий процессы пикелевания, дубления и жирования было предложено проводить обработку анолитом с минерализацией 0,5-1,0 г/л, имеющим ОВП +1050 ... +1250 мВ, а затем вводить реагенты (хлорид натрия, уксусную кислоту, хромовый дубитель и жирующую эмульсию). После 2-х часовой обработки шкур в этом растворе, вводят гипосульфит натрия, после чего обработку продолжают еще 2 часа. Таким образом, продолжительность процесса выделки шкур в соответствии с предложенным изобретением составляет 4 часа, т.е. вдвое меньше, чем при использовании традиционной технологии, при одновременном повышении качества продукции [79, 80].

В поиске эффективных экологически безопасных моющих и дезинфицирующих средств перспективным является использование биоцидов на основе униполярной электрохимической активации водных растворов хлоридов. В работе [81] предложена эффективная экологически безопасная

технология одновременной мойки и дезинфекции шерсти овец с применением электрохимически активированных растворов хлорида натрия.

Электрохимически активированные растворы хлорида натрия в сочетании с мыльно-содовым раствором при одновременной мойке и дезинфекции обеспечивают 99-100% обеззараживание шерсти овец; при этом мыльно-содовый раствор применяется в половинной дозе. Обработка шерсти по этой технологии (одновременная мойка и дезинфекция) не оказывает отрицательного влияния на качество шерсти и соответствует действующим ГОСТам, а применение разработанной технологии по сравнению с известной сокращает трудозатраты на 8-10%, повышает выход чистой шерсти на 0,5-2,0%, вымывание растительного сора и минеральных примесей на 0,5-2,0% при исключении загрязнения окружающей среды шерстеперерабатывающих предприятий вредными химикатами.

В работе [82] авторами было исследовано влияние характеристик электрохимически активированных водных обрабатывающих сред при обработке меховых шкур с различным содержанием жировых веществ. Использование электроактивированной воды, без антисептиков и поверхностно-активных веществ, способствовало удалению из меховых шкурок растворимых белков, углеводов и жировых веществ. Эффективность действия электроактивированных растворов на процессы обработки мехового сырья объясняется их особыми физико-химическими свойствами, а именно наличием свободных радикалов, ионов и молекул воды, которые легко проникают через мембраны клеток, как в структуру неколлагеновых компонентов, так и в микроволокнистую структуру дермального коллагена. Из технологической обработки исключается стадия длительной кислотно-солевой обработки в результате использования электроактивированной воды с высокой окислительной способностью.

Малозатратная технология обработки различных видов меха с использованием электроактивированной воды обеспечивает существенную

экономии воды и химических реагентов, ускорение процессов вымачивания и дубления в 2-3 раза и создание высокоэластичных меховых материалов с заданным набором характеристик. физических и химических свойств. В то же время технология подготовительных процессов обработки меха исключает использование таких токсичных антисептиков, как формалин и кремнефтористый натрий, что дает основание считать ее экологически безопасной [82].

В литературе известно ограниченное количество работ, связанное с использованием электроактивированных растворов в кожевенно-меховом производстве, поэтому является актуальным направлением для исследования.

1.5. Оборудование для электрохимической активации водных растворов

На сегодняшний день множество электрохимических систем в промышленности и в быту работают без реагентов. Главный принцип электрохимической активации – это использование в технологии тех веществ, которые позволяют снизить потребность в реагентах.

В зависимости от конструкции электролизеров, от состава обрабатываемого раствора, параметров обработки получают активированные растворы с различными физико-химическими свойствами.

Как только первые испытания стали успешными инженерами были созданы промышленные установки типа СТЭЛ, АКВАХЛОР, ИЗУМРУД и др.

Все электрохимические реакторы этих состоят из проточных модульных электролитических элементов (элементов ПЭМ). Элемент ПЭМ-3, изображенный на рисунке 1.4, представляет собой миниатюрный диафрагменный электролизер с вертикально установленными цилиндрическими электродами: трубчатым катодом 1 и стержневым анодом 2, между которыми размещена тонкостенная трубчатая пористая керамическая

диафрагма 3, разделяющая межэлектродное пространство на две электродные камеры – анодную и катодную.

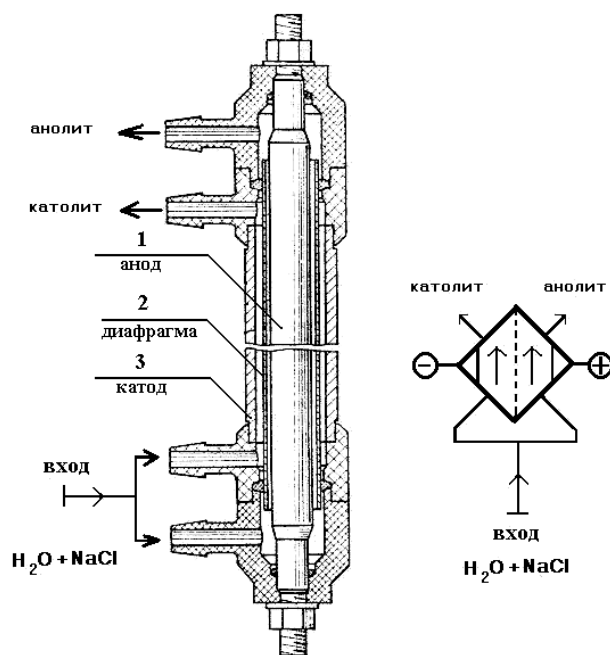


Рисунок 1.4. Диафрагменный электролизер

Установки СТЭЛ предназначены для получения высокоэффективных электрохимически активированных экологически чистых функциональных растворов:

– Анолита (анолита АНК, анолита АНК СУПЕР, анолита ПЕРОКС, анолита А и многих других) - дезинфицирующего, стерилизующего и моющего раствора, лекарственного средства;

– Католита (Католита К, Католита ПЕРОКС и многих других) – моющего и экстрагирующего раствора.

Для того чтобы синтезировать электрохимически активированные растворы, необходимы специальные реакторы, состоящие из одиночных или объединенных в блоки проточных электрохимических модульных элементов. Этими реакторами оснащены все современные установки для синтеза анолита и католита. На рисунке 1.5. приведена схема эксплуатации установки СТЭЛ.

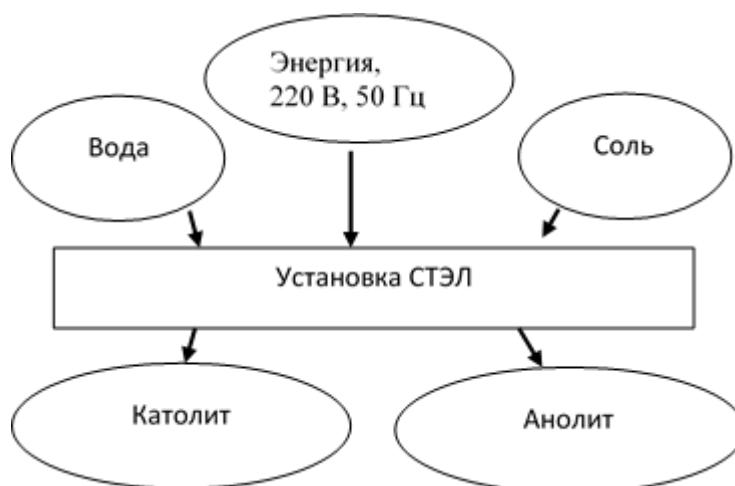


Рисунок 1.5. Схема эксплуатации установок СТЭЛ

Производятся установки СТЭЛ (табл. 1.3) производительностью по электрохимически активированным растворам всех типов (кислый и нейтральный анолит, щелочной и нейтральный католит) от 10 до 500 литров в час. Степень их технического совершенства определяется способностью получения активированных растворов возможно меньшей минерализации при возможно более высокой концентрации метастабильных соединений [83].

Таблица 1.3. Классификация установок СТЭЛ

Обозначение базовой модели установки	Тип синтезируемого метастабильного раствора	Основные активно действующие вещества метастабильного раствора	Примечание
СТЭЛ-АНК-СУПЕР	Анолит АНК СУПЕР	Хлоркислородные и гидропероксидные оксиданты	Общее содержание растворенных веществ в анолите АНК СУПЕР при концентрации оксидантов 500 мг/л - не более 0,5 г/л
СТЭЛ-АНК-ПРО	Анолит АНК	Хлоркислородные и гидропероксидные оксиданты	Общее содержание растворенных веществ в анолите АНК при концентрации оксидантов 500 мг/л - не более 1,0 г/л

Обозначение базовой модели установки	Тип синтезируемого метастабильного раствора	Основные активно действующие вещества метастабильного раствора	Примечание
СТЭЛ-АК	Анолит А Католит К	Гидропероксидные оксиданты Восстановленные формы растворенных веществ и воды	Общее содержание растворенных в исходной воде веществ (хлоридов, сульфатов, карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов) - не более 1,0 г/л
СТЭЛ-ПЕРОКС	Анолит ПЕРОКС Католит К	Надугольная кислота, пероксокарбонаты Восстановленные формы растворенных веществ и воды	Общее содержание растворенных веществ как в анолите ПЕРОКС, так и в католите К не превышает 1,0 г/л
СТЭЛ-УНИВЕРСАЛ	Анолиты А, ПЕРОКС, АНФОС, АЛОКС-М Католит К	Хлоркислородные, гидропероксидные оксиданты, надугольная, надфосфорная, надуксусная кислоты. Восстановленные формы растворенных веществ и воды	Общее содержание растворенных веществ как в анолитах, так и в католите не превышает 1,0 г/л

Существует большое количество установок СТЭЛ по типу синтезируемого метастабильного раствора.

Для получения электрохимически активированных растворов – кислого анолита и щелочного католита из пресной или слабосоленой воды, а также из разбавленных растворов хлоридов, нитратов, карбонатов, сульфатов, фосфатов и для электрохимической анодной или катодной обработки с целью изменения химической активности, или электрохимической модификации различных других жидкостей предназначены установки АКВАТРОН-15 (СТЭЛ-УНИВЕРСАЛ). Общий вид установки представлен на рисунке 1.6.

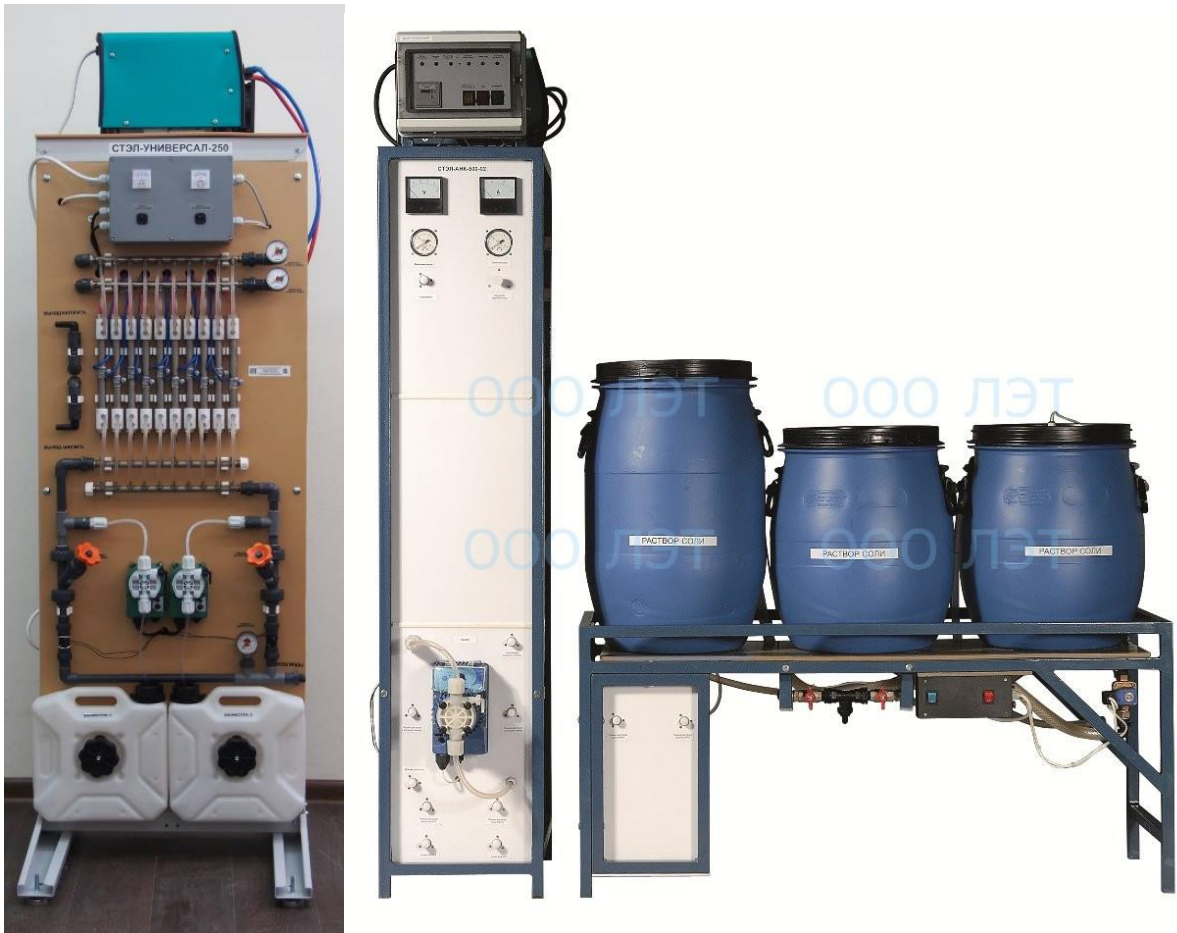


Рисунок 1.6. Установки СТЭЛ: слева направо: установка АКВАТРОН-15-250 (СТЭЛ-УНИВЕРСАЛ-250); установка мод. СТЭЛ-АНК-ПРО-500

На АКВАТРОН-15-250 возможно получать анолит со значением водородного показателя (pH) не более 5,0 ед. и католит со значением pH не менее 9,0 ед.

На рисунке 1.7. показана принципиальная гидравлическая схема установки.

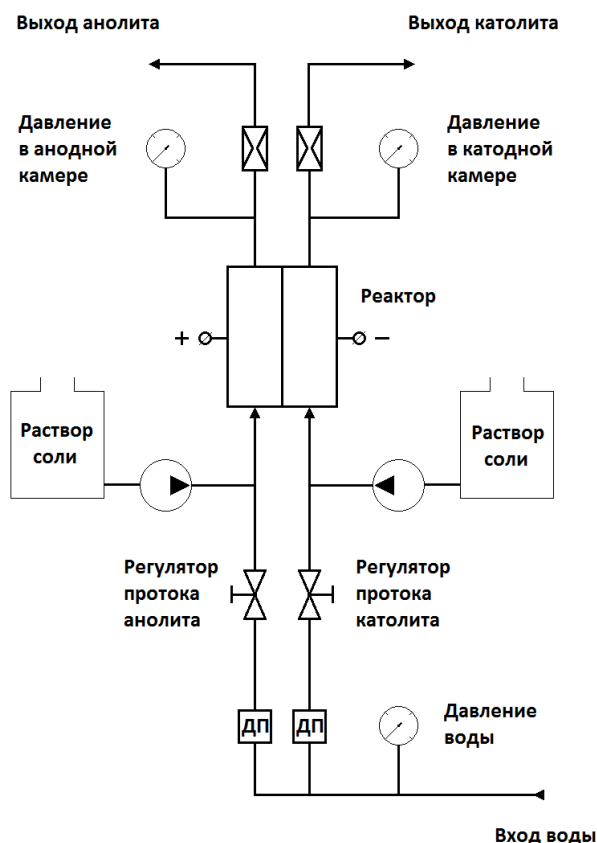


Рисунок 1.7. Принципиальная гидравлическая схема установки

Основной частью установки является электрохимический реактор, состоящий из десяти диафрагменных электрохимических модулей МБ-11. Анодные и катодные камеры электрохимических модулей гидравлически объединены при помощи коллекторов в единый электрохимический реактор (РПЭ-10). Водопроводная вода подается одновременно в анодную и катодные камеры электрохимического реактора, где подвергается электрохимической обработке. Для стабилизации давления, на выходе из камер реактора установлены гидравлические сопротивления, выполненные из шланга определенной длины и сечения. За счет униполярной обработки воды в анодной камере электрохимического реактора Установки образуется анолит, а в катодной камере – католит. Количество (скорость потока) воды, проходящей через каждую камеру реактора, можно регулировать специальными вентилями, расположенными на входе в реактор. Для

изменения свойств получаемых продуктов (католита и анолита) предусмотрен отдельный ввод в камеры реактора растворов солей при помощи дозирующих насосов. Входное давление воды, давление в анодной и катодной камере можно контролировать по показаниям манометров. В Установке предусмотрено автоматическое отключение питания реактора при снижении протока воды ниже допустимого уровня [84].

Основные процессы, протекающие в электролизере:

Анод

Окисление воды $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \longrightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$.

Образование на аноде газообразного хлора $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \longrightarrow \text{Cl}_2$.

Образование в анодной камере высокоактивных окислителей: Cl_2 , O , HCl , Cl , O_2 , O_3 , HO_2 , OH .

Катод

Восстановление на катоде $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Образование в катодной камере высокоактивных восстановителей: OH^- , H_2 , HO^{2-} , HO^- , O^{2-} .

Установки АКВАХЛОР предназначены для получения из раствора хлорида натрия раствора оксидантов или газообразного хлора в промышленных масштабах на месте применения [85, 86] именно в том количестве, которое требуется в данный момент времени для обработки воды, могут мгновенно отключаться и так же мгновенно включаться.

Установки АКВАХЛОР используются для обеззараживания воды, для безопасного получения хлора с целью использования в технологических циклах различных отраслей. Установки АКВАХЛОР – это новое поколение компактных, экономичных, высокопроизводительных, безопасных, экологически чистых, долговечных и простых в эксплуатации электрохимических систем со следующими возможностями: на 1 кг оксидантов в эквиваленте молекулярного хлора расходуется не более 1,8 кг соли и не более 3,0 кВт × ч электроэнергии; имеется автоматическая

безреагентная очистка электрохимических реакторов; имеется автоматическое поддержание заданной концентрации оксидантов в обеззараживаемой воде.

Серийно производятся установки АКВАХЛОР – 100М, АКВАХЛОР – 500М, АКВАХЛОР – 1000М производительностью 100, 500 и 1000 граммов газообразных оксидантов в час. Принципиальная схема технологического процесса работы установки АКВАХЛОР представлена на рисунке 1.8.



Рисунок 1.8. Схема технологического процесса работы установки АКВАХЛОР

Применение в новых моделях установок АКВАХЛОР электрохимических элементов с высокой объемной плотностью тока позволяет увеличить производительность по конечным продуктам в три раза при сохранении прежнего энергопотребления и габаритов установок.

Выпускаются установки производительностью от 75 до 3000 г/ч. На рисунке 1.9 приведена установка АКВАХЛОР-500М [87]. Электрохимический реактор установки АКВАХЛОР-500М обладает способностью самоочистки от катодных отложений солей жесткости в отличие от реактора установки АКВАХЛОР-500. Это обусловлено различиями в интенсивности и направленности электромиграционного переноса массы и энергии через

диафрагмы элементов МБ-26 в установке АКВАХЛОР-500 и элементов МБ-26-01-01 в установке АКВАХЛОР-500М.



Рисунок 1.9. Установка АКВАХЛОР-500М и ее электрохимический реактор

Принцип работы установок АКВАХЛОР состоит в электрохимическом синтезе влажной газообразной смеси оксидантов - хлора, диоксида хлора и озона из водного раствора хлорида натрия концентрацией 200 - 250 г/л под давлением в диафрагменных модульных электрохимических элементах ПЭМ-7, каждый из которых является отдельной ячейкой электрохимического реактора. Блок-схема установки АКВАХЛОР приведена на рисунке 1.10.

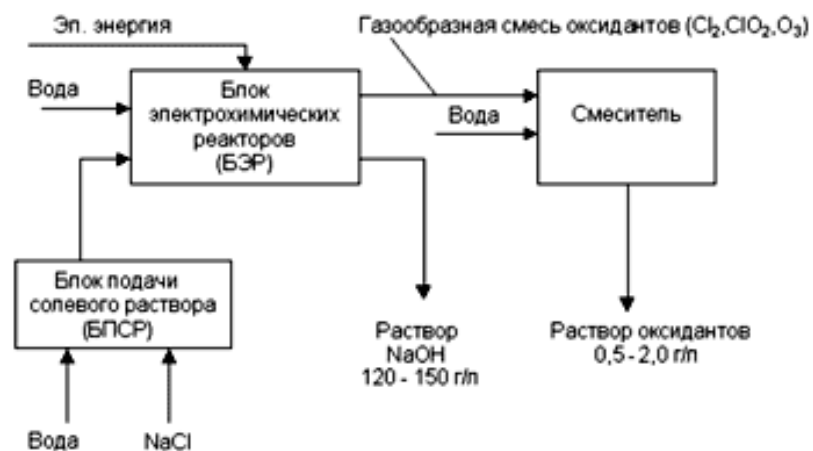


Рисунок 1.10. Блок-схема установки АКВАХЛОР

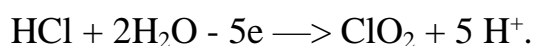
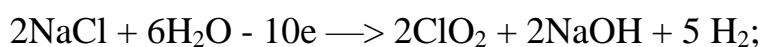
В анодные камеры электрохимического реактора установки дозированно под давлением подается исходный раствор хлорида натрия. Благодаря особенностям конструкции элементов ПЭМ-7, при перепаде давления на диафрагме от 0,5 до 1,0 кгс/см² осуществляется электродиффузионный отбор ионов натрия и воды через керамическую диафрагму, в результате чего происходит полное разделение раствора хлорида натрия на газообразные продукты, удаляемые из анодной камеры и раствор гидроксида натрия концентрацией 120 - 150 г/л, образующийся в катодной камере. Полученные в анодной камере газообразные оксиданты вместе с микрокапельками воды, содержащими гидропероксидные оксиданты - синглетный кислород, пероксид и супероксид водорода, поступают в эжекторный смеситель установки, где растворяются в обрабатываемой воде в пределах от 0,5 до 2,0 г/л (в среднем около 1 г оксидантов на 1 л воды).

В катодных камерах электрохимических элементов ПЭМ-7, кроме раствора гидроксида натрия, образуется водород из расчета 1,4 г на 100 г газообразных оксидантов. Для получения 1 килограмма оксидантов в установках АКВАХЛОР расходуется не более 1,7 - 2,0 кг сухого хлорида натрия и около 2 кВт-ч электроэнергии.

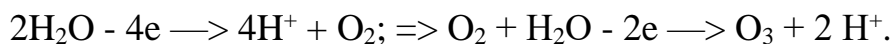
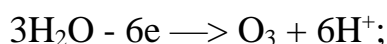
В электрохимическом реакторе установок АКВАХЛОР (рис. 1.11) основной является реакция выделения молекулярного хлора и образования гидроксида натрия:



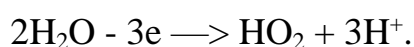
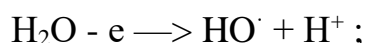
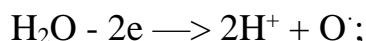
Одновременно с меньшим выходом по току протекают реакции синтеза диоксида хлора непосредственно из солевого раствора, а также из соляной кислоты, которая образуется при растворении молекулярного хлора в прианодной среде ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCl}$):



Кроме того, в анодной камере происходит образование озона за счет прямого разложения воды и за счет окисления выделяющегося кислорода:



С очень небольшим выходом по току протекают реакции образования соединений активного кислорода:



Основным целевым конечным продуктом установок АКВАХЛОР является водный 0,1%-ный раствор смеси оксидантов (хлора, диоксида хлора, озона), предназначенный для обеззараживания воды хозяйственно-питьевого назначения, промышленных и бытовых сточных вод.

Водный раствор оксидантов представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с $\text{pH} = 2,5 \pm 0,5$, с запахом хлора. Газообразная смесь оксидантов, синтезируемая в установке АКВАХЛОР, состоит из молекулярного хлора (90 - 95%), диоксида хлора (3 - 7 %) и небольшого количества озона (0,5 - 3,0 %). Также в газообразной смеси оксидантов содержится 0,5 - 1,5 % чрезвычайно активного оксиданта – синглетного кислорода и микрокапельки влаги с гидропероксидными и хлоркислородными оксидантами - продуктами электрохимических реакций в анодной камере, работающей при повышенном давлении в условиях ионселективного электродиффузионного отбора ионов натрия из исходного раствора хлорида натрия через керамическую диафрагму электрохимических модульных элементов [88].

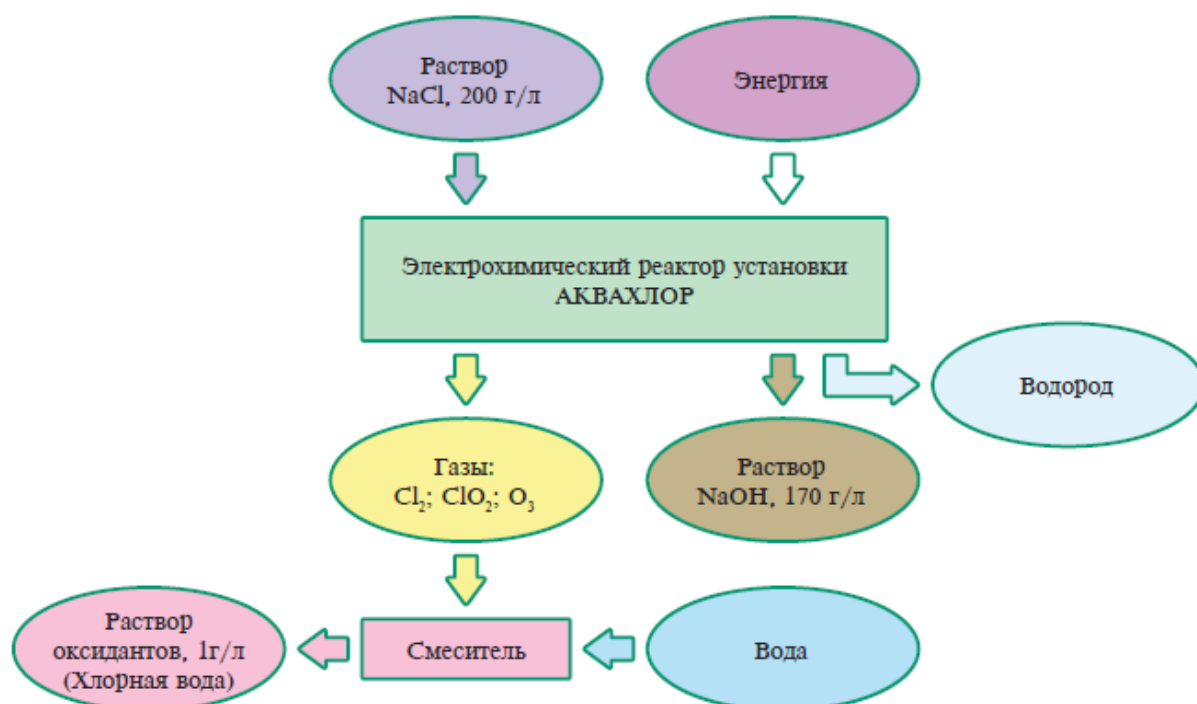


Рисунок 1.11. Химические реакции в установке АКВАХЛОР

Соответственно, основными действующими антимикробными веществами в растворе оксидантов являются хлорноватистая кислота, которая образуется в процессе взаимодействия хлора с водой при его растворении, а также растворенный хлор и диоксид хлора. Эти вещества составляют более 98% всех содержащихся в растворе оксидантов при их общей концентрации равной 1 г/л [88].

Раствор гидроксида натрия (каустической соды) целесообразно использовать для приготовления растворов коагулянтов, а также в качестве эффективного моющего средства. В нашей же работе нами ставится задача использования полученного раствора в технологических процессах производства кожи.

Абсолютная безопасность установок АКВАХЛОР и раствора оксидантов подтверждена Роспотребнадзором и Ростехнадзором – отсутствует свободный объем хлора; весь произведенный хлор растворяется в

воде вместе с другими продуктами анодного окисления раствора хлорида натрия – озоном, пероксидом водорода, диоксидом хлора, образуя раствор оксидантов, обеззараживающая активность которого гораздо выше, чем газообразного хлора и во много раз выше, чем гипохлорита натрия.

Существуют электрохимические установки, которые разработаны В.М. Бахиром и поставляются Институтом Электрохимических Систем и Технологий как экспериментальные и опытные образцы различной производительности [64].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из обзора литературы следует, что отмочно-зольные процессы оказывают большое влияние на свойства голя, полуфабриката и качество готовой продукции. Особенно важным процессом кожевенного производства является золение, потому что именно здесь происходят основные изменения в структуре дермы, определяющие свойства готовой продукции, так как удаляется межволоконное вещество, увеличивается расстояние межпучковых промежутков, пористость структуры, повышается проницаемость дермы [10].

Основными проработанными литературными источниками являлись обзоры, патенты, статьи как российских, так и зарубежных авторов. Большое количество работ посвящено исследованиям, направленных на изучение отмочно-зольных процессов без применения сульфидов, такие как, использование окислительного обезволашивания-золения. пероксидно-щелочных систем ферментных препаратов и вспомогательных материалов не нашли широкого распространения, так как они или экономически не эффективны, нуждаются в дальнейшем совершенствовании или имеют недостатки, усложняющие работу заводов.

Следует отметить предельно малое количество публикаций зарубежных и российских ученых по применению электрохимически активированных

растворов в меховой промышленности, а в кожевенной - таких исследований вовсе нет, что является актуальным для данной работы.

Наши экспериментальные исследования, проводимые в лабораторных условиях, направлены на решение двух основных задач:

- комплексной оценке влияния электрохимически активированных растворов на структуру коллагена и свойства кожной ткани шкур КРС;
- разработка технологии процесса зольения с применением электроактивированных растворов для снижения содержания гидроксида кальция и сульфида натрия в стоках.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В качестве основного объекта исследования использовали кожевенное сырье крупного рогатого скота (КРС) породы Абердин Ангус мокросоленого способа консервирования средней массой 17 - 25 кг, ГОСТ 28425 – 90 [89].

Применяемые в настоящее время в кожевенном производстве химические реагенты, используемые в подготовительных процессах, относятся к неблагоприятным с точки зрения экологии. Выбор объекта исследования определялся, исходя из относительно простого способа их получения путем электрохимической активации, что обеспечивает экономическую эффективность применения полученных целевых продуктов.

Для получения католита и анолита применялась водопроводная вода (ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая») [90] и пищевая поваренная соль (ГОСТ 13830-91) [91].

2.2. Методы исследования

Современные методы, используемые для контроля качества проведения подготовительных процессов, не являются точными, имеют субъективный характер и не дают полного представления о происходящих изменениях в структуре дермы. Поэтому, объективная оценка любых технологий и химических материалов может быть достигнута лишь при использовании в максимальной степени количественных методов определения показателей, характеризующих свойства голя, полуфабриката и готовой кожи на различных стадиях [10]. Для исследования основных закономерностей протекания процессов был выбран комплекс традиционных химических, физико-химических и физико-механических методов.

Определение рН рабочих растворов проводили рН-метром 150-МИ. Измерение рН различных видов ионов проводилось в соответствии с указаниями в паспортах на соответствующие электроды. Диапазон измерений преобразователя - в режиме измерения активности рН от 0 до 14 единиц.

Определение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) рабочих растворов проводили рН-метром 150-МИ. ОВП означает работу переноса единичного, положительного заряда из одной точки электрического поля в другую. ОВ-потенциалы являются количественной мерой окислительно-восстановительной способности системы. Чем выше значение ОВП, тем большей окислительной способностью обладает окисленная форма данной пары. Восстановительные свойства сильнее выражены у восстановленной формы в паре с меньшим значением ОВП. Установлено, что при электролизе нет линейной зависимости между рН и ОВП, как это обычно наблюдается для обычных не активированных сред.

Кондуктометрический метод анализа – это электрохимический метод анализа, основанный на измерении электрической проводимости растворов. В основе этого метода лежит зависимость концентрации растворов электролитов от их электропроводности растворов. Измеряемая электропроводность является суммой электропроводностей всех ионов, присутствующих в растворе. Измерением электропроводности можно определить эквивалентную точку в процессе титрования, если имеется заметное различие электропроводностей исходного раствора и продукта реакции. Для определения электропроводности использовали кондуктометр HANNA HI 8733.

Определение концентрации активного хлора в анолите методом йодометрического анализа. Метод основан на определении количества йода, выделяющегося при взаимодействии активного хлора с йодистым калием. Основная реакция метода может быть представлена уравнением: $2\Gamma^{-2e} \rightarrow I_2$. Для определения количества выделенного йода используют раствор

тиосульфата натрия, который реагирует с йодом в соответствии с уравнением:
 $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$.

Как видно из данных уравнений, обе реакции не зависят от pH, а, следовательно, йодометрическое титрование можно проводить в широком диапазоне pH, и выбор условий титрования зависит только от вида окислителя, концентрацию которого определяют данным методом.

В коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 мл вносят 10 мл анолита, 5 мл 10%-ного раствора йодистого калия и 50 мл 1 н. раствора серной кислоты.

Содержимое колбы перемешивают. Выделившийся йод титруют 0.1 н. раствором серноватистокислового натрия до бесцветной окраски.

Массовую долю активного хлора X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{Y \cdot 0.003546 \cdot 100}{10}$$

где: Y – объем 0.1 н. раствора серноватистокислового натрия, израсходованного на титрование анализируемого анолита, см³; 0.003546 – масса хлора, соответствующая 1 см³ 0.1 Н раствора серноватистокислового натрия, г; 10 – масса анализируемой пробы анолита, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений [92].

Определение концентрации щелочи в католите. Пробу католита, количественно переносят из мерного цилиндра в коническую колбу для титрования, разбавляют в 2-3 раза дистиллированной водой и добавляют 2-3 мл. 3%-ного раствора пероксида водорода для разрушения гипохлорит- и хлорат ионов. Через 2-3 мин. в раствор вносят 2-4 капли индикатора – метилового оранжевого и титруют раствором серной кислоты до изменения окраски индикатора (от желтой до светло оранжевой).

Практическую массу щелочи, полученной при электролизе ($G^{\text{пр}}_{\text{NaOH}}$), рассчитывают по формуле:

$$G_{NaOH}^{пр} = \frac{V_{H_2SO_4} \cdot N_{H_2SO_4} \cdot M_{NaOH}}{1000}$$

где $V_{H_2SO_4}$ – объем кислоты, затраченной на титрование, мл;

$N_{H_2SO_4}$ – нормальность раствора кислоты (моль/л);

M_{NaOH} – молярная масса гидроксида натрия, 40,0 г/моль.

Массовую концентрацию щелочи в католите (г/л) (C_{NaOH}) рассчитывают по формуле:

$$C_{NaOH} = \frac{G_{NaOH}^{пр} \cdot 1000}{V_{кат}}$$

где $V_{кат}$ – объем пробы католита, мл [93].

Определение бактериальности сырья по редуктазной пробе. Сущность этого метода заключается в том, что бактерии, находящиеся в сырье, в процессе жизнедеятельности выделяют ферменты и, в частности, редуктазу, количественное определение которой базируется на ее способности обесцвечивать слабые органические красители – растворы метиленового синего и резазурина, являющиеся в данном случае индикаторами присутствия фермента.

Для определения степени бактериального повреждения кожевенного сырья из него отбирают пробы размером 30×30 мм. Образцы сырья освобождают от грязи и шерсти и измельчают с помощью диспергатора. Из образцов готовят 3 навески массой по 1 г. Навески растирают в ступке, помещают в пробирки и заливают 10 мл прокипяченного и охлажденного 0,9%-ного раствора соли. Содержимое пробирок тщательно перемешивают, затем пробирки помещают в термостат или водяную баню при температуре 37°С. Время инкубирования для пресно-сухого и мокросоленого сырья – 3 часа. По истечении указанного времени к каждой анализируемой пробе добавляется по 1 мл 1%-ного водного раствора резазурина. После тщательного перемешивания пробирки выдерживают в термостате или на водяной бане еще

1 час и визуально проводят контроль реакции по изменению окраски содержимого пробирок. В качестве контроля используют раствор соли. Степень бактериальности сырья оценивают по цветной шкале (табл. 2.1) [94].

Таблица 2.1. Цветная шкала оценки бактериальности сырья

Состояние сырья	Окраска пробы	Количество микроорганизмов в 1 г образца, 10 ⁶
Нормальное	Сине-сиреневая	До 20
Удовлетворительное	Розово-сиреневая	20–40
Плохое	Ярко-розовая	40–70
Очень плохое	Обесцвечено более 25% высоты жидкости	От 70 и выше

Прозоленность голья проверяли по ряду показателей, характеризующих степень разрыхленности структуры дермы:

- температура сваривания
- выплавляемость желатина [95].

Микроскопические исследования волокнистой структуры дермы КРС использовались для визуальной оценки изменений, происходящих в ней при золении. Исследования проводились на микроскопе согласно ГОСТ 4509 - 86. Использовались объективы с увеличением 40х.

Прокрашивание коллагена пикриновой кислотой. Полученные на микротоме срезы, толщиной в 30 - 40 мкм получают на замораживающем микротоме, резание производят в продольном направлении.

Окрашивание проходит гематоксилином, а затем идет промывка в дистиллированной воде и помещение в водный раствор пикриновой кислоты на 3-4 минут, после следует обезвоживают, т.е. проводятся по спиртам возрастающей крепости (50%-70%-96%-100%) попеременно, а затем для просветления опускают в ксилол. Просветленные срезы должны упасть на дно. Срезы помещают на середину предметного стекла сосочковым слоем вниз, дается 1-2 капли канадского бальзама и накрывают покрывным стеклом. Срез готов.

Окрашивание срезов на общую структуру гематоксином с эозином.

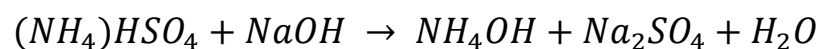
Полученные на замораживающем микротоме срезы, толщиной в 30 - 40 мкм получаю в продольном направлении, промываются в дистиллированной воде и погружаются в предварительно профильтрованный гематоксином. Красят 20 мин, затем промывают в дистиллированной воде до чистоты срезов и переносят их в солянокислую воду на 1-2 мин, непрерывно поворачивая их. После чего промывают срезы в дистиллированной воде и переносят их в спиртовую краску эозин на 10 мин, после чего срез обезвоживают, т.е. переносят из спирта в спирт, начиная с концентрации 70% и до 100% (70-96-10) по одной минуте в каждом спирте. Из 100% спирта срезы переносят в ксилол для просветления (просветленные они должны упасть на дно). Затем срезы переносят на предметное стекло сосочковым слоем вниз, дают 2 капли канадского бальзама и накрывают покрывным стеклом. Срез готов [96].

Определение содержания белка методом Кьельдаля. Метод основан на:

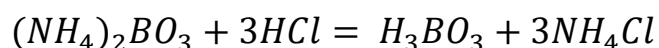
1. Разложение белка концентрированной серной кислотой при нагревании в присутствии катализатора сульфата меди или сульфата селена и сульфата калия, который добавляется для повышения температуры кипения смеси с целью ускорения реакции.



2. Отгонка и улавливание аммонийного азота.



3. Титрование ортобората аммония соляной кислотой в присутствии специального индикатора.



Проведение: 10 см³ испытуемого раствора белка помещают в малую колбу Кьельдаля, туда же добавляют кристаллик сульфата меди, 1,5 г. сульфата калия и 10 см³ концентрированной серной кислоты. Колбу со смесью помещают на электрическую плитку в вытяжном шкафу и нагревают до полной прозрачности. Сильного нагревания, особенно в начальной стадии

сжигания, следует избегать. т.к. аммиак может окисляться до азотистого или азотного ангидрида, которые улетучиваются вследствие чего результаты будут заниженными. В конце минерализации, когда вся вода испарится, в колбу добавляют 1-2 капли пероксида водорода и продолжают нагревание в течение 10 минут до обесцвечивания раствора. После охлаждения содержимое малой колбы разбавляют водой и количественно переносят в отгоночную колбу Кьельдаля при многократном ополаскивании. Общий объём жидкости в отгоночной колбе должен составлять не более 300 см³

Затем в приемную колбу наливают 10 см³ 2%-ного раствора борной кислоты и несколько капель индикатора, конец предохранительной насадки опускают в борную кислоту и только после этого в отгоночную колбу быстро приливают 75 см³ 40%-ного раствора едкого натра, закрывают пробкой и начинают нагревание. Отгонку продолжают до образования соли в отгоночной колбе, которая может оседать как на дне колбы, так и на ее стенках. При этом цвет жидкости в приемной колбе вследствие поглощения аммиака меняется с сиреневого на ярко-зеленый.

Перед окончанием отгонки приемную колбу несколько сдвигают в сторону так, чтобы конец насадки приподнялся над жидкостью и продолжают отгонку еще 5 минут для промывания насадки дистиллятом. После этого нагревание заканчивают, кончик насадки обмывают дистиллированной водой в приемную колбу. Содержимое этой колбы титруют 0,1 Н раствором соляной кислоты до перехода ярко-зеленой окраски в отчетливо фиолетовую. Параллельно проводят контрольный опыт без белка.

Содержание азота при определении его в растворе белка, г/л.

$$N = (V - V_0) \cdot K \cdot 0,0014 \cdot 1000 / v ,$$

где: V – объём 0,1 Н раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование испытуемой пробы, см³; V₀ – количество 0,1 Н раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование контрольной пробы, см³; K – поправка 0,1 Н раствора соляной кислоты; 0,0014 – количество азота, эквивалентное см 0,1 Н раствора

соляной кислоты; v – объем испытуемого раствора, взятый для сжигания, см³ [97].

Стандартные методы исследования представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Стандартные методы исследования

Методы исследования	ГОСТ
Содержание влаги, %	13104-77 [98]
Температура сваривания хромированного полуфабриката, °С	938.25 [99]
Массовая доля оксида хрома, %	938.3 [100]
Массовая доля веществ, экстрагируемых органическими растворителями, %	938.5-68 [101]
рН хлоркаалиевой вытяжки, ед рН	938.8 [102]
Предел прочности при растяжении, 10 МПа	938.11.10 [103]
Удлинение при напряжении 10 МПа, %	938.11 [103]

Определение упруго-пластических свойств кожи оценивали на основании физико-механических испытаний, с помощью консистометра Гепплера и компьютерной установки «RELAX». Метод релаксационной спектроскопии позволяет дать оценку эффективности отмочно-зольных процессов.

Релаксационная спектроскопия. Изменения, происходящие в коже при обработке, отражаются на подвижности структурных элементов дермы и ее деформационных свойствах. При механических (силовых) воздействиях на кожу ткань происходит ее деформация, то есть ее волокнистая многоуровневая структура переходит из состояния равновесия в «возбужденное» состояние. Процесс самопроизвольного возвращения макросистемы в равновесное или термодинамически устойчивое состояние называется релаксационным.

Метод оценки состояния кожи, основанный на релаксационной спектрометрии, является самым информативным, так как дает наиболее ясную

интерпретацию связи между структурной подвижностью и релаксационными процессами в материалах [1,10].

На установке «RELEX» можно получить шесть основных показателей упругих, вязких и пластических свойств, а также спектр времен релаксации кожи [23, 27, 104]. Достоинством метода является возможность быстро и без разрушения образца получать информацию о деформационных характеристиках кожи в процессе ее изготовления.

В ходе эксперимента исследуемый образец фиксируется на кольцевом контуре и нагружается по центру индентором – легким стержнем с наконечником, который свободно перемещается в вертикальном направлении. Нагрузка на инденторе является интегральной величиной от нагрузок по всем направлениям и, следовательно, независимой от ориентации кожи относительно прибора.

Перемещение индентора после мгновенного снятия нагрузки (кривая ABC на рис. 2.1.) преобразуется в электрический сигнал, который передается в компьютер через аналого-цифровой преобразователь в реальном времени.

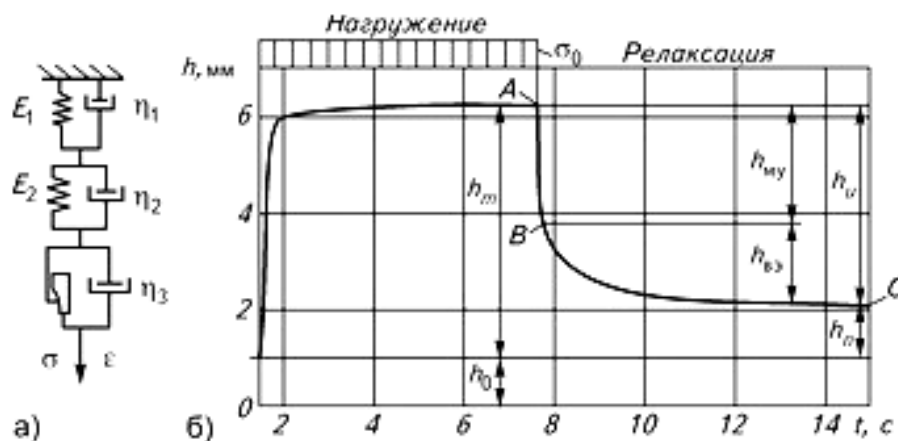


Рисунок 2.1. Деформационная модель (а) и типичная кривая деформации материала (б)

После чего полученный массив данных обрабатывается по специальной программе, рассчитывающей основные вязкоупругие характеристики материала. Весь процесс получения требуемого набора показателей занимает

2-3 минуты. Компьютерная программа фиксирует h_0 – начальное положение индентора с учетом провисания образца, h_m – максимальный ход под нагрузкой, h_n – установившееся положение после разгрузки и рассчитывает соответствующие относительные деформации и среднее напряжение в образце.

Последняя модернизированная версия установки «RELAX», блок-схема которой представлена на рисунке 2.2. базируется на современной вычислительной технике, рассчитана на работу в среде Windows-95 и выше, предоставляет пользователю значительно больше возможностей и удобств в работе. Установки легкая и компактная, с габаритами 210x290x 90 мм и массой 2,5 кг, подключается стандартным разъемом непосредственно к COM-порту любого компьютер.

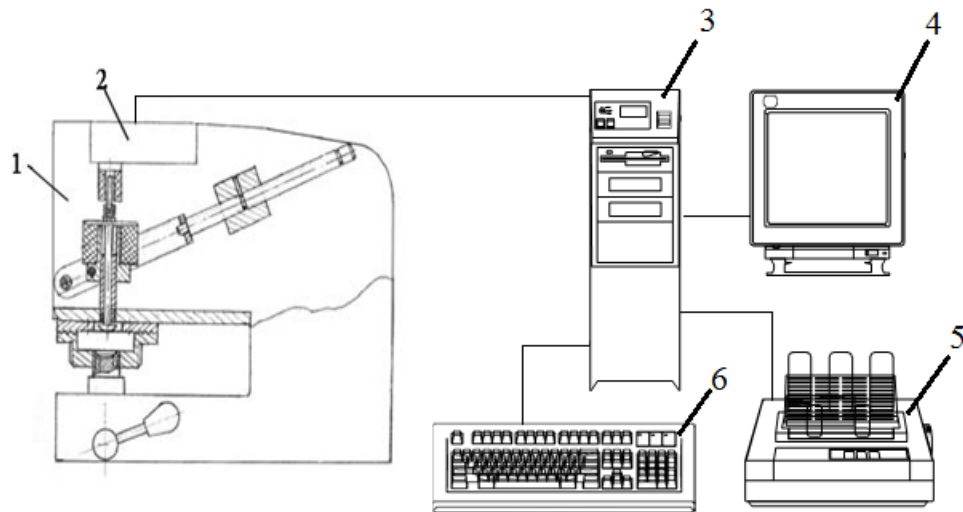


Рисунок 2.2. Блок-схема компьютерного комплекса «RELAX»:

1 – механический блок нагружения-разгрузки, 2 – электронный блок преобразования сигнала, 3 – системный блок компьютера, 4 – монитор, 5 – клавиатура, 6 – принтер.

Программное обеспечение в стандартной для Windows-95 оболочке с меню, окнами и кнопками просто в использовании и имеет большую производительность. Одну характеристику материала можно снять за 30 с, включая выдержку под нагрузкой 20 с.

Учитывая, что при каждом измерении регистрируется 21 показатель, массив полученных данных будет включать 315 чисел. Для оперативной компьютерной обработки этих массивов данных разработана специальная процедура и соответствующее программное обеспечение [105].

Программное обеспечение включает программу для получения файла данных отдельного испытания – «RelaxData», обработки файла и получения результатов «Relax2001» и программу для статистической обработки нескольких испытаний одного образца с автоматическим составлением протокола, сводной таблицы показателей и спектра – «ARW-15».

В процессе автоматически по каждому показателю определяются ошибка опыта и точность аппроксимации.

В результате измерений компьютерная программа формирует матрицу чисел, каждая строка которой – результаты одного измерения, а столбец – фиксируемый показатель. Все результаты испытания образца оперативно выводятся на экран и распечатку в виде графиков деформации, спектра и двух колонок данных. Данные показывают условия испытаний, параметры модели деформации образца и приведенные ниже показатели упруго-вязко-пластических свойств образца и характеристик спектра.

E_1 – мгновенный модуль упругости, характеризующий упругие свойства наиболее мелких структурных элементов образца, проявляется при быстром нагружении и восстановлении деформации.

E_2 – модуль высокоэластичности, характеризующий упругие свойства крупных структурных элементов, сетки пучков волокон.

E_3 – равновесный модуль упругости, характеризующий суммарную характеристику упругих свойств всех элементов структуры, проявляющийся при достаточно большом времени наблюдения. $E_3 = 1 / (1/E_1 + 1/E_2)$.

ST_1 – положение по оси времен релаксации первого максимума спектра, близко к первой постоянной времени T_1 .

ST_2 – положение по оси времен релаксации второго максимума спектра, близко к второй постоянной времени T_2 .

dM – отношение максимумов спектра, второго к первому, характеризует вклад быстрого и медленного процессов упругого восстановления деформации в общий процесс релаксации образца, как и коэффициенты модели K_1 и K_2 .

η_1 – коэффициент вязкости быстрого процесса восстановления деформации, характеризующий внутреннее трение мелких структурных элементов.

η_2 – коэффициент вязкости медленного процесса восстановления деформации, характеризующий внутреннее трение крупных структурных элементов, сетки пучков волокон.

η_3 – коэффициент пластической вязкости, характеризующий внутреннее трение при пластической необратимой деформации образца.

Спектр времен релаксации строится с помощью Mathcad по статистически обработанным показателям. Удобен для сравнения деформационных свойств двух или более образцов, при этом наглядность такого сравнения существенно зависит от формы представления спектра [89].

Определение упруго-пластических свойств кожи при сжатии на консистомере Геплера. Прибор предназначен для измерения относительных деформаций и построения кинетических зависимостей деформационных изменений материала под действием объемного сжатия. Схема прибора консистометра Геплера показана на рисунке 2.3.

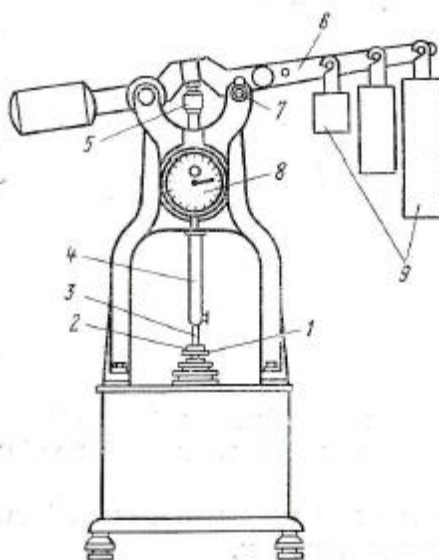


Рисунок 2.3. Консистометр Гепплера, где: 1 – испытуемый образец; 2 – металлическая площадка; 3 – стержень; 4 – держатель; 5 – головка; 6 – рычаг; 7 – ограничитель; 8 – индикатор; 9 – груз

Испытания проводят на образцах площадью 1 см^2 , выдержанных в нормальных условиях. При таких размерах образца сравнительно мало сказывается влияние его площади на результаты испытаний. Перед испытанием замеряют толщину образца с абсолютно погрешностью $0,01 \text{ мм}$.

Образец помещают левой поверхностью вверх на гладкую металлическую площадку, закрепленную в центральном гнезде прибора. Затем на рычаг 6 подвешивают груз 9. В зависимости от массы груза и расположения его на рычаге нагрузка на образец может составлять от $7,4$ до $490,5 \text{ Н/см}^2$. Величина нагрузки выражается произведением массы груза на номер штырька, на котором висит груз.

Во время испытания нагрузка передается на образец через головку 5, держатель 1 и стержень 3 с плоской металлической площадкой 2 на конце.

На корпусе прибора укреплен индикатор 8, который фиксирует изменение толщины образца в ходе испытания.

Приведение прибора в рабочее положение осуществляется поворотом ограничителя 7 движения рычага.

В момент приложения нагрузки на образец включают секундомер и фиксируют величину мгновенной деформации. Последующие замеры величины сжатия образца производят по индикатору через определенные промежутки времени. При испытании сравнительно упругих образцов (например, воздушно-сухих) эти промежутки обычно больше, чем при испытании более пластичных образцов (например, мокрых).

После того как толщина образца перестанет изменяться под действием нагрузки, ее мгновенно снимают и отмечают по индикатору величину упругой деформации. Замеры изменения толщины образца после снятия нагрузки проводят через те же промежутки времени.

Испытание заканчивают, когда толщина образца после снятия нагрузки перестанет изменяться.

По результатам замера толщины образца под нагрузкой и после снятия ее рассчитывают относительную деформацию образца $\varepsilon_c\%$. Расчет производят по формуле:

$$\varepsilon_c = (h_0 - h) * 100 / h_0,$$

где h – толщина образца под нагрузкой или после снятия ее, мм; h_0 – толщина образца до испытания, мм.

Изменения относительной деформации образца во времени под постоянной нагрузкой и после снятия ее выражают графически. Из графика определяют числовые величины показателей упругих и пластических свойств кожи при сжатии [95].

ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ

Таким образом, объектами исследования являются физико-химические процессы отмоки и золения, электроактивированные растворы, кожевенное сырье крупного рогатого скота и полуфабрикаты на различных стадиях кожевенного производства.

Контроль качества проведения подготовительных процессов и исследование изменений в структуре дермы может быть осуществлено при использовании в максимальной степени количественных методов определения показателей, характеризующих свойства голя, полуфабриката и готовой кожи на различных стадиях.

Поэтому, исследования базировались на комплексном системном подходе с использованием стандартных методов химического анализа и современных физико-химических методов (потенциометрии, кондуктометрии, спектрофотометрии, электронной микроскопии, релаксационной спектроскопии).

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА СВОЙСТВА ГОЛЯ И ПОЛУФАБРИКАТА

3.1. Исследование режимов электрохимической активации на характеристики водных растворов солей

Для интенсификации процессов обработки, в том числе волокнистых материалов, можно использовать различные методы активации. К таким методам можно отнести плазменную, ультразвуковую обработку. Но у этих методов есть свои недостатки. Так, например, внедрение высокочастотной плазмы пониженного давления в технологический цикл производства потребует капитальных затрат. Но мимо этого это технологическое решение применимо при реконструкции действующих технологических линий или организации нового производства [2].

Существующий метод электрохимической активации позволяет получать электрохимически активированные растворы с высокой концентрацией оксидантов, без существенных аппаратных изменений в технологическом цикле производства, поскольку растворы можно получать в местах их применения. Анолит и католит хранят в стеклянной или пластмассовой таре с крышкой, в темном месте не более двух суток с момента изготовления.

Таким образом, альтернативой новым химическим материалам для производства кожи может быть применение электрохимических методов в технологии производства кож.

В процессе электрохимической обработки воды и водных растворов резко изменяются ее физико-химические свойства, такие как электропроводность рН, ОВП, электропроводность. Основная задача изучения электрохимических характеристик заключалась в выявлении зависимости рН,

ОВП анолита и католита от длительности электролиза исходных растворов и периода их релаксации.

Для этого необходимо было собрать лабораторную установку, позволяющую получать растворы католита и анолита с требуемыми концентрациями.

Установка, представленная на рисунке 3.1, была разработана Институтом Витольда Михайловича Бахира, являющимся основным научным центром в области электрохимической активации воды. Схема лабораторной установки показана на рисунке 3.2.

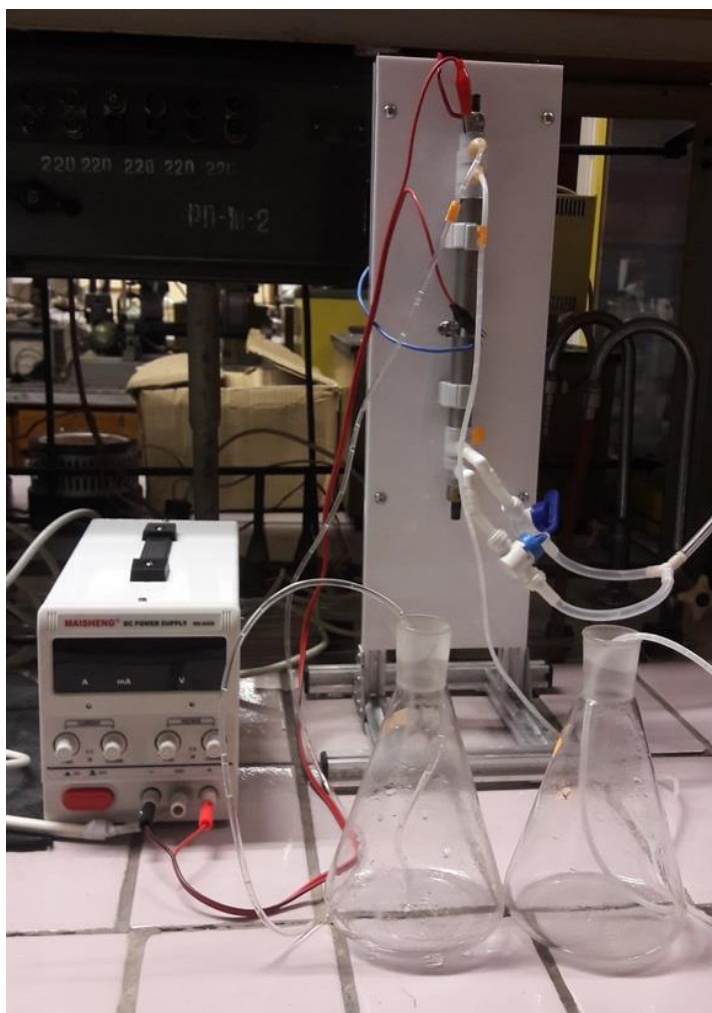


Рисунок 3.1. Внешний вид лабораторной установки для электрохимической активации

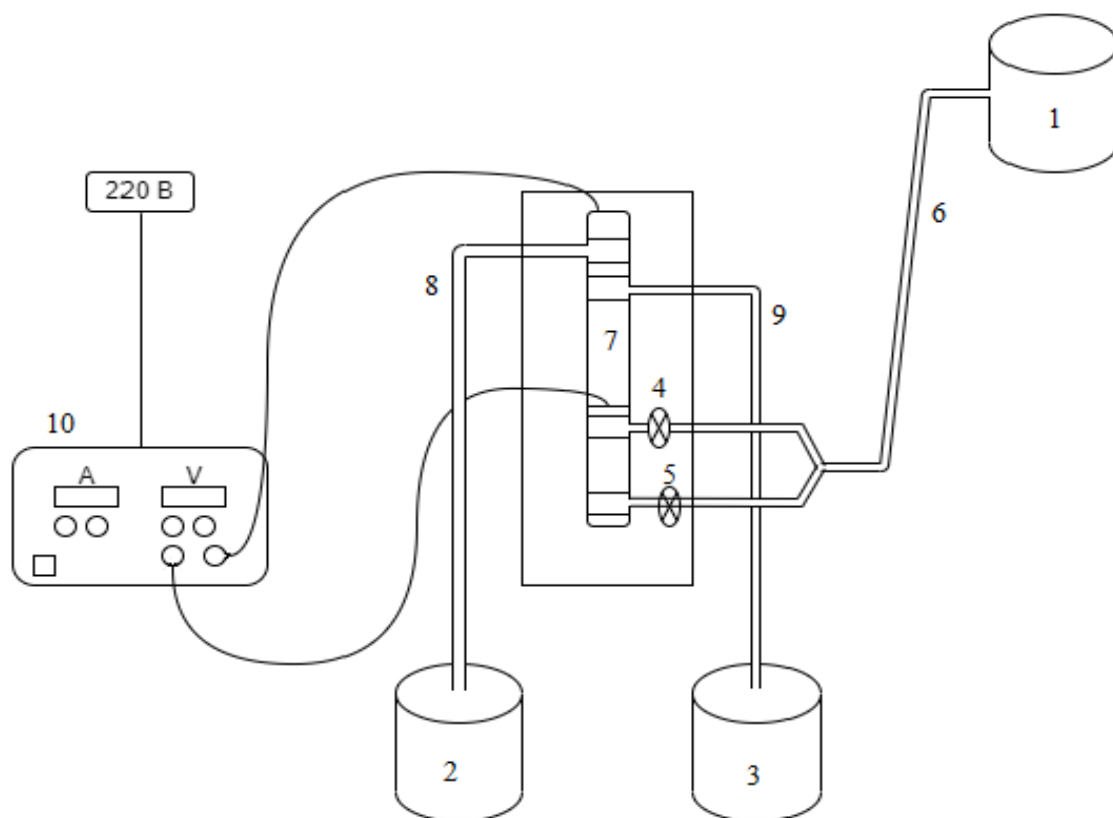


Рисунок 3.2. Схема лабораторной установки для электрохимической активации, где 1 – ёмкость для раствора, 2 – ёмкость для сбора анолита, 3 – ёмкость для сбора католита, 4 – вентиль регулировки выхода анолита, 5 – вентиль регулировки выхода католита, 6 – шланг подачи воды, 7 – элемент ПЭМ, 8 – шланг выхода анолита, 9 – шланг выхода католита, 10 – блок питания

Электропитание активатора осуществляется от блока питания (10). Электропитание блока осуществляется при помощи стабилизированного преобразователя тока. Преобразователь тока представляет собой импульсный, высокочастотный выпрямитель, снабжённый контрольным амперметром «А», и вольтметром «V», расположенными на передней панели установки. Вода из емкости (1) по соединительному шлангу (6) подается в активатор (7), где происходит электрохимическая активации воды и затем полученный анолит по шлангу (8) попадает в ёмкость для сбора анолита (2), а католит по шлангу (9) попадает в ёмкость для сбора католита (3).

Порядок включения, работы и выключения лабораторной установки

Исходное состояние:

1. Кран (4,5) закрыт.
2. Выключатели на передней панели источника питания в положении "0".
3. Индикации нет.

Включение установки и работа

1. Подготовить исследуемый раствор и залить в емкость (1).
2. Шланги выхода анолита (5) и выхода католита (6) поместить в емкость для слива.
3. Вставить вилку шнура питания в розетку 220 В.
4. Включить блок питания. На индикаторах амперметра и вольтметра будут значения тока и напряжения соответствующего режима работы активатора. Индикатор постоянного тока (С.С.) указывает на то, что источник питания находится в режиме стабилизации тока. Индикатор постоянного напряжения (С.V.) загорается в процессе стабилизации напряжения.
5. Выставить на индикаторе тока показания в соответствии с условиями опыта. Запрещается превышать значения тока, указанные в условиях опыта.
6. Вентильми регулировки выставить суммарный поток воды из выходных шлангов в соответствии с условиями проведения опытов. При повороте ручки регулировки по часовой стрелке поток воды увеличивается, а против часовой стрелки – уменьшается. Для измерения потока воды использовать мерную ёмкость и секундомер. Запрещается превышать значения протока воды, указанные в условиях опыта.
7. После установки нужного потока воды и силы тока, шланги выхода анолита (5) и выхода католита (6) поместить в емкости для сбора (2,3).
8. Собрать нужное для эксперимента количество анолита и католита.

Выключение лабораторной установки

9. По окончании работы, вентильми прекратить подачу воды.

10. Выключить блок питания, установив выключатели амперметра и вольтметра в положение "0". Вынуть вилку шнура питания из розетки.

11. После получения активированных растворов, активатор необходимо промыть водой. Поместить шланг (б) в емкость с водой, полностью открыть краны (4,5) и промыть активатор в течение 5 минут от остатков раствора.

12. Закрыть кран (4,5).

Таким образом, с помощью лабораторной установки получали анолит и католит в которых водородный показатель (рН) и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) определяли потенциометрически на приборе рН-метре 150-МИ в температурном интервале 18-20 °С.

В работе [106-108] в ходе эксперимента водопроводную воду, растворы карбоната натрия и хлорида натрия с концентрацией соли 0,5; 1 и 1,5 г/л подвергали электрохимической активации при напряжении 61,7 В.

Зависимость рН и электропроводности анолита и католита от длительности электролиза воды и раствора карбоната натрия различных концентраций представлена на рисунках 3.3 и 3.4 [108].

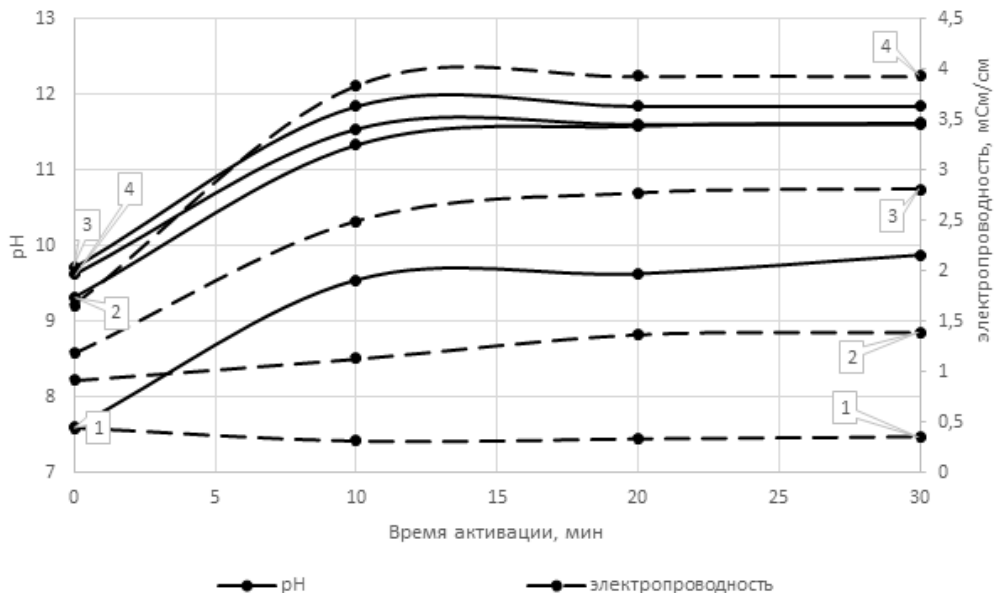


Рисунок 3.3. Зависимость рН и электропроводности анолита от длительности электролиза: 1 – водопроводная вода; раствор карбоната натрия с концентрацией соли: 2 – 0,5 г/л; 3 – 1,0 г/л; 4 – 1,5 г/л

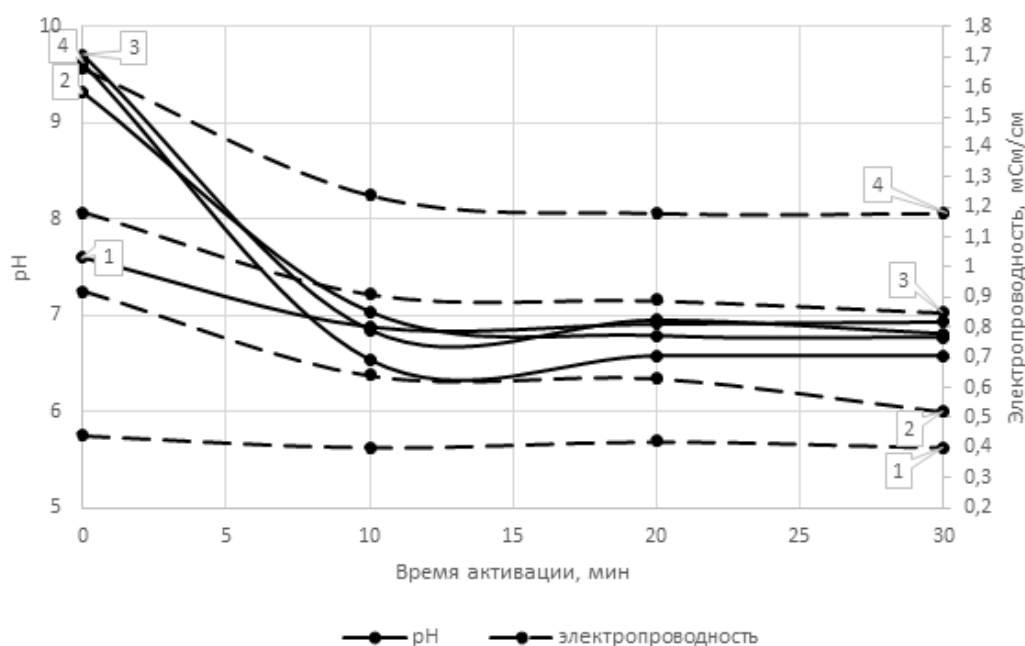


Рисунок 3.4. Зависимость pH и электропроводности католита от длительности электролиза: 1 – водопроводная вода; раствор карбоната натрия с концентрацией соли: 2 – 0,5 г/л; 3 – 1,0 г/л; 4 – 1,5 г/л

Из графиков видно, что увеличение концентрации карбоната натрия в исходных растворах от 0,5 до 1,5 г/л при их активации в течение 10 минут вызывает смещение pH получаемых анолитов в нейтральную область (для раствора с концентрацией карбоната натрия 1 г/л с 9,71 до 6,8) и понижение электропроводности раствора (для раствора с концентрацией карбоната натрия 1 г/л с 1,18 до 0,9 мСм/см), pH католитов при этом смещается в щелочную область (для раствора с концентрацией карбоната натрия 1 г/л с 9,71 до 11,84) и повышается электропроводность раствора (для раствора с концентрацией карбоната натрия 1 г/л с 1,18 до 2,38 мСм/см) [108].

Зависимость pH и электропроводности анолита и католита от длительности электролиза воды и раствора хлорида натрия различных концентраций представлена на рисунках 3.5 и 3.6.

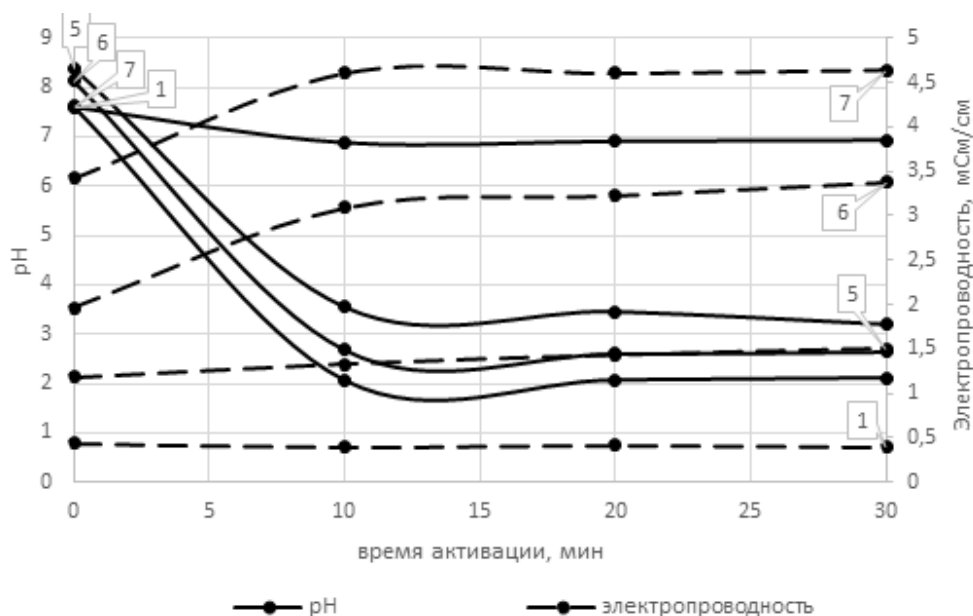


Рисунок 3.5. Зависимость pH и электропроводности анолита от длительности электролиза: 1 – водопроводная вода; раствор хлорида натрия с концентрацией соли: 5 – 0,5 г/л; 6 – 1,0 г/л; 7 – 1,5 г/л

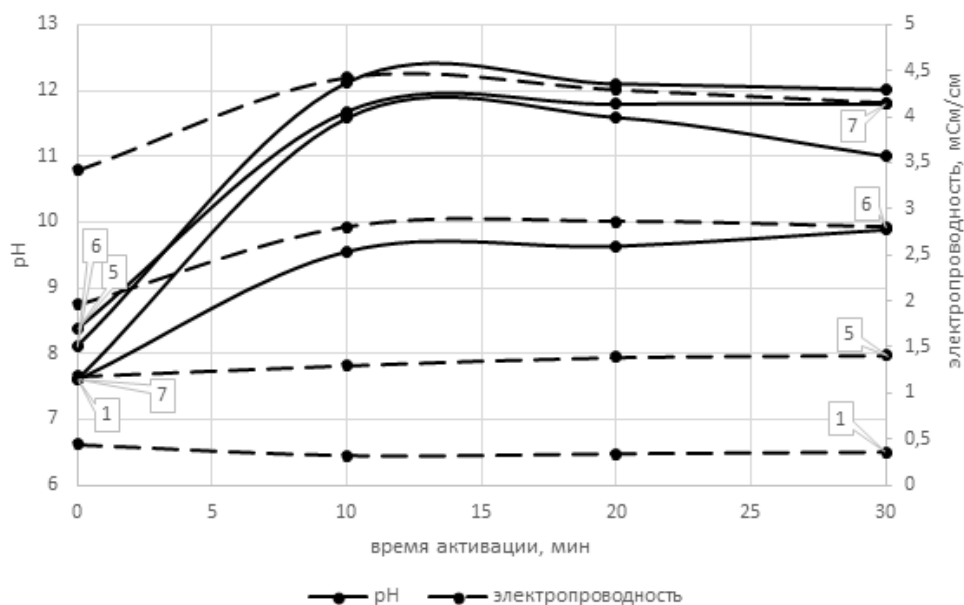


Рисунок 3.6. Зависимость pH и электропроводности католита от длительности электролиза: 1 – водопроводная вода; раствор хлорида натрия с концентрацией соли: 5 – 0,5 г/л; 6 – 1,0 г/л; 7 – 1,5 г/л

Установлено, что увеличение концентрации хлорида натрия в исходных растворах от 0,5 до 1,5 г/л при их активации в течение 10 минут резко снижает рН получаемых анолитов (для раствора с концентрацией хлорида натрия 1 г/л с 8,12 до 2,68) и повышает рН получаемых католитов (для раствора с концентрацией хлорида натрия 1 г/л с 8,12 до 12,1). При этом электропроводность получаемых католитов и анолитов увеличивается с увеличением концентрации хлорида натрия в исходных растворах (для раствора с концентрацией хлорида натрия 1 г/л электропроводность полученного католита увеличилась – с 1,96 до 2,8 мСм/см), анолита – с 1,96 до 3,1 мСм/см [108].

На рисунке 3.7 представлен внешний вид анолита и католита, полученных из раствора хлорида натрия.

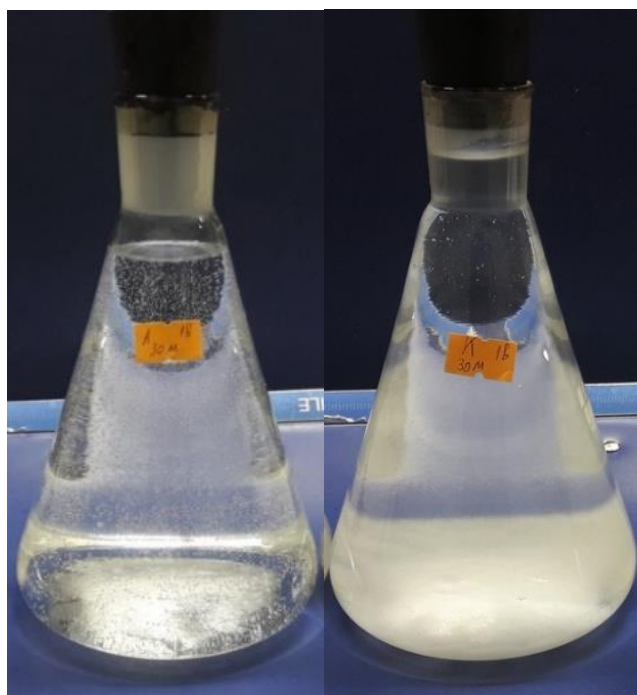


Рисунок 3.7. Внешний вид электроактивированных растворов:

1 – анолит, 2 – католит

Анолит представляет собой прозрачную жидкость с легким запахом хлора. В католите же образуется легкий хлопьевидный осадок, который оседает в течении 30 минут, не имеет запаха.

В результате проведенных исследований установлено, что на лабораторной установке можно получать анолит и католит из раствора карбоната и хлорида натрия различной концентрации. Но для дальнейших исследований был выбран хлорид натрия, так как значение рН в процессе электрохимической активации анолита составляет 2,07-3,5 ед., а католита 11,6-12,5 ед.

В работе [109,110] для определения оптимальной силы тока водный раствор, содержащий 5 г/л хлорида натрия с исходными значениями рН = 7,61 и ОВП = -22 мВ, подвергался электрохимической активации. Параметры силы тока устанавливались по амперметру при помощи регулятора на передней панели блока управления, а параметры напряжения при изменении силы тока устанавливались автоматически.

В таблице 3.1 представлены свойства католита и анолита, полученных из водного раствора хлорида натрия в зависимости от силы тока.

Таблица 3.1. Физико-химические свойства анолита и католита

Сила тока, А	Физико-химические свойства			
	анолит		католит	
	рН	ОВП, мВ	рН	ОВП, мВ
1	2,52	266	11,63	-250
2	2,28	281	11,76	-259
3	2,17	288	11,79	-260

Полученные электрохимической активацией рН католита и анолита можно описать зависимостью, представленной на рисунке 3.8.

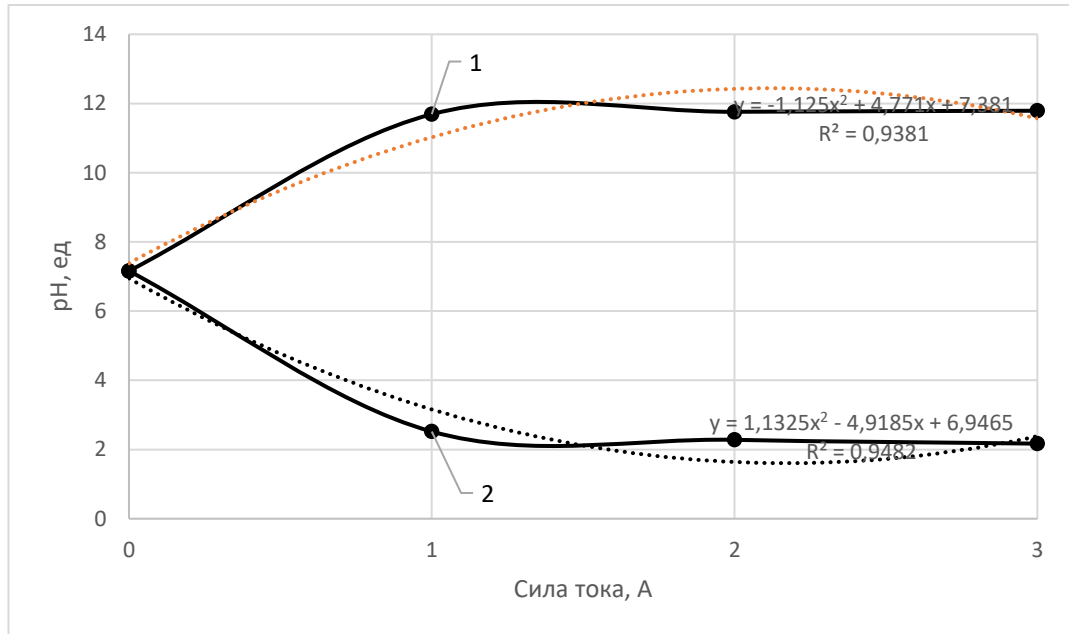


Рисунок 3.8. Зависимость pH католита и анолита от силы тока, где 1 – катодит, 2 – анолит

Анализ полученных данных показал, что повышение силы тока с 1 до 3 А, приводит к понижению pH у анолита и увеличению окислительно-восстановительного потенциала, а у католита наоборот, pH увеличивается и уменьшается ОВП. Эти изменения описываются уравнениями, приведенными на рисунке 3.5, и могут быть использованы для приготовления растворов с требуемыми характеристиками. Поэтому для дальнейших исследований была выбрана сила тока 3А.

Для изучения влияния концентрации исходного раствора на физико-механические свойства анолита и католита на лабораторной установке при выбранной силе тока 3А проводилась электрохимическая активации водного раствора хлорида натрия концентрацией 1, 3 и 5 г/л.

Полученные результаты показали, что физико-механические параметры, такие как, pH, ОВП, щелочность католита, содержание активного хлора в анолите зависит от концентрации исходного раствора хлорида натрия (таблица 3.2 и 3.3).

Таблица 3.2. Физико-химические свойства анолита

Концентрация, г/л	Физико-химические свойства		
	рН	ОВП, мВ	С _{ах} , мг/л
1,0	2,56	284	0,17
3,0	2,54	285	0,28
5,0	2,28	288	0,319

Таблица 3.3. Физико-химические свойства католита

Концентрация, г/л	Физико-химические свойства		
	рН	ОВП, мВ	Щелочность, г/л
1,0	11,76	-245	2,4
3,0	11,93	-255	4,8
5,0	11,94	-256	4,8

С повышением концентрации исходного раствора хлорида натрия с 1 до 5 г/л происходят следующие изменения: у анолита повышается кислотность, ОВП, содержание активного хлора в растворе, у католита происходит увеличение рН, повышается щелочность раствора и уменьшается ОВП.

По результатам был построен график (рис. 3.9) влияния концентрации раствора хлорида натрия на значение рН и концентрацию активного хлора в полученных растворах анолита.

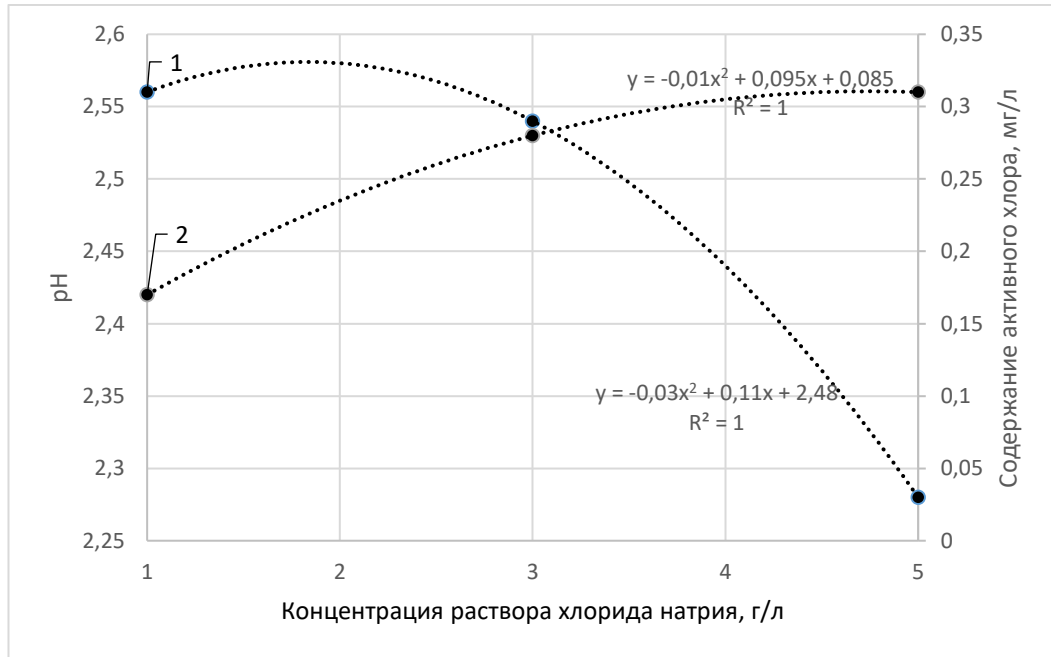


Рисунок 3.9. Влияние концентрации раствора хлорида натрия на значение рН и концентрацию активного хлора в растворах анолита, где 1 – рН, 2 – содержание активного хлора.

Увеличение концентрации хлорида натрия в растворе приводит к снижению значения рН анолита и увеличению концентрации активного хлора. Эти изменения достаточно корректно описываются уравнениями, приведенными на рисунке 3.9, что может быть использовано для приготовления растворов с требуемыми характеристиками.

В результате проведенных исследований было установлено влияние различных солей, концентрации соли и силы тока. Увеличение этих параметров приводит к изменению физико-химических свойств анолита и католита.

Данные таблиц показывают одинаковую тенденцию. Чем больше концентрация и больше сила тока, тем ниже становится рН у анолита, и выше рН у католита. Так, можно получать анолит с рН от 2,07 до 3,55, а католит с рН от 11,54 до 12,10 ед.

Таким образом, установив оптимальные условия управления процессами электроактивации, можно получать электроактивированные растворы с заданными свойствами, так как свойства католита и анолита, а также их реакционная способность определяются электродными реакциями в электрохимическом реакторе и переносом вещества и заряда через диафрагму.

Преимущества электрохимической активации заключается в том, что такие растворы получают непосредственно на месте применения в требуемом объеме. В то время как для получения таких же как кислот и щелочей необходимо много времени и материалов. Также стоит учитывать, что при растворении кислот и щелочей может происходить разбрызгивание и нагревание, поэтому нужно специальное оборудование с охлаждением, чтобы избежать перегрева, специализированные шкафы, которые позволят безопасно разместить запасы реагентов, правильная транспортировка и использование [111].

3.2. Исследование действия электрохимически активированных водных растворов в процессе отмоки кожевенного сырья

Кожевенное сырье является биологическим объектом и поэтому представляют собой благоприятную питательную среду для развития микроорганизмов. Свежие снятые шкуры содержат значительное количество микроорганизмов, поэтому сразу после снятия её подвергают консервированию, чтобы избежать ухудшения качества шкур.

На сегодняшний день существует множество видов консервирования кожевенного сырья, таких как мокросоление, сухосоление, сушка, замораживание, облучение [112-115], в процессе которого погибает часть микроорганизмов, находящихся в парной шкуре, вследствие чего она продолжительное время не подвергается их воздействию.

Первым процессом кожевенного производства является отмока. Заражение сырья микробами может произойти уже на этой стадии, поэтому с целью предохранения шкуры от бактериального повреждения используют различные антисептики и биоциды [116, 117].

Заслуживает внимания метод кислотной обработки кожевенного сырья на стадии отмоки [118, 119], который позволяет сохранить высокое качество сырья и сделать его устойчивым к воздействию микроорганизмов. Проведение отмоки в присутствии кислот ароматического ряда не требует введения биоцидов, поскольку деятельность микроорганизмов существенно затормаживается при низких значениях pH.

Поскольку в предыдущей главе показано, что анолит, имея низкую себестоимость, широко применяется в качестве стерилизующего и дезинфицирующего вещества, а на лабораторной установке его можно получать с определёнными значениями pH и содержанием хлора, то было проведено исследование по использованию этих растворов в процессе отмоки.

Действие анолита, обладающий кислотными свойствами, вероятно, как и действие кислот ароматического ряда на дерму [30] вызовет изменения физико-химических свойств белков шкуры. Так как известно, что, коллаген дермы, равно как и не коллагеновые белки, обладают способностью реагировать с кислотами и щелочами. Интенсивность взаимодействия и характер происходящих при этом изменений, связан с разрыхлением структуры коллагена за счет разрыва части внутри- и межмолекулярных связей.

В процессе отмоки необходимо обеспечить достаточную обводненность белков шкуры, что обеспечит лучшее поглощение и воздействие химических реагентов на этой стадии.

В наших исследованиях по отработке оптимальных параметров отмоки и влияния анолита на свойства кожевенного сырья определяли обводненность и защиту сырья от воздействия микроорганизмов.

В качестве объекта исследования были взяты образцы шкур крупного рогатого скота размером 150x150 мм, скомплектованные по вариантам методом асимметрической бахромы.

Перед выполнением отмоки образцы сырья промывали в течении 1-го часа при температуре 20-22°C и жидкостном коэффициенте (Ж.К.) – 1,5. Обработку технологических режимов осуществляли на экспериментальной установке в барабанчиках из органического стекла.

Исследование интенсификации процесса отмоки определяли по показателю содержания влаги в сырье в зависимости от длительности обработки по нескольким вариантам. В контрольных вариантах отмоку проводили по типовой методике производства кож для верха обуви из шкур крупного рогатого скота в присутствии карбоната натрия в количестве 1,5 % (вариант 1) от массы образца и технологии кислотной обработке «Кобра» в количестве 2% салициловой кислоты (вариант 2), при Ж.К. - 2. В опытном варианте в присутствии анолита в количестве 120% (вариант 3).

Электрохимически активированный раствор анолита был получен на лабораторной установке при силе тока 3А из водного раствора хлорида натрия концентрацией 5 г/л.

Как видно из результатов, представленных в таблице 3.4, необходимая степень обводненности (не менее 67%) достигается в результате 2-х часов обработки с использованием анолита.

Таблица 3.4. Влияние реагентов на степень обводненности шкуры

Варианты отмоки	Содержание влаги, %	
	Через 2 часа отмоки	Через 4 часа отмоки
Вариант 1	50	56
Вариант 2	58	69
Вариант 3	67	75

Высокая степень обводненности сырья способствует лучшему проникновению химических реагентов при проведении последующих процессов. Поскольку анолит, полученный из раствора хлорида натрия, показал хорошие результаты, последующие эксперименты проводили при разной концентрации соли, свойства которого представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Физико-химические свойства анолита

Концентрация, г/л	Физико-химические свойства	
	pH	C _{ак} , мг/л
1	2,56	0,17
3	2,54	0,28
5	2,28	0,32

Из приведенных в таблице 3.5 данных следует, что с увеличением концентрации исходных растворов хлорида натрия, снижается pH, тем самым увеличивается содержание «активного хлора», по которому можно оценивать окислительную активность анолита.

Влияние анолита на процесс отмоки кожевенного сырья определяли по результатам эксперимента, в которых использовали растворы, полученные при различных концентрациях хлорида натрия, соответственно 1 вариант – 1 г/л хлорида натрия, 2 вариант – 3 г/л и 3 вариант – 5 г/л. Обработка осуществлялась в течении 12 часов, при температуре 20-22°C в присутствии анолита в количестве 120% от массы сырья [120, 121].

Содержание влаги в кожевенном сырье от продолжительности отмоки представлено в таблице 3.6.

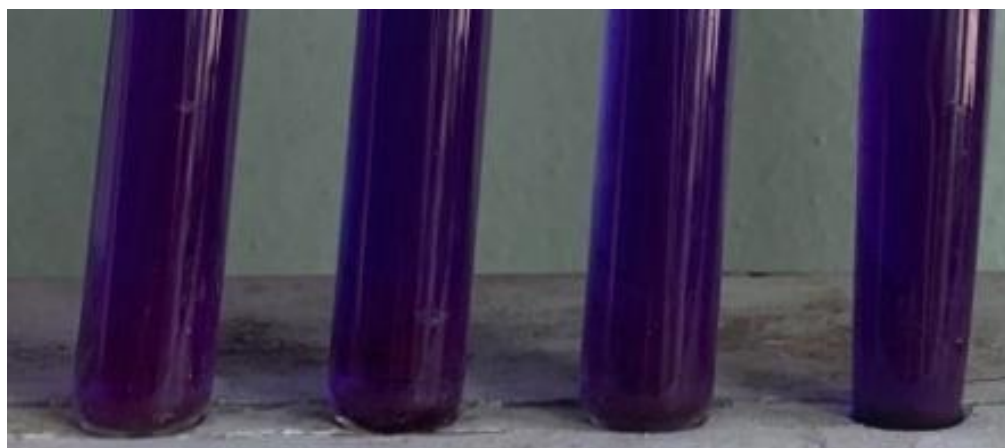
Таблица 3.6. Влияние расхода получения анолита на степень обводненности шкуры

Варианты отмоки	Содержание влаги, %			
	Через 2 часа отмоки	Через 4 часа отмоки	Через 6 часов отмоки	Через 12 часов отмоки
1 вариант	72	73	73	71
2 вариант	70	75	74	69
3 вариант	67	75	72	70

Как следует из данных, представленных в таблице 3.6 существенных отличий в кинетике поглощения влаги опытных вариантах не обнаружено. Основное количество влаги поглощается сырьем на начальной стадии обработки и через 2 часа степень обводненности достигает 73-75%.

Необходимым фактором для получения высококачественной продукции является микробиологический контроль кожевенного сырья. Начальную стадию процесса биодеструкции органолептически обнаружить невозможно, но зафиксировать необходимо, так как от этого зависит не только качество сырья в партии, запускаемой в производство, но и качество получаемого конечного продукта.

Редуктазная проба является хорошей оценкой бактериальной обсемененности не только коллагенсодержащих, но и эластин- и кератинсодержащих материалов. Она дает возможность быстро и достаточно объективно определить наличие или отсутствие биодеструкции процессов в анализируемом сырье. Поэтому бактериальность сырья определяли по цветной шкале [94]. На рисунке 3.10 представлена редуктазная проба сырья после отмоки.



а

б

в

г

Рисунок 3.10. Пробы кожевенного сырья после отмоки, где: а – 1 вариант; б – 2 вариант; в – 3 вариант; г – 4 вариант (контрольный)

Установлено, что во всех вариантах обработки бактериального повреждения сырья не отмечалось, количество микроорганизмов в сырье и рабочем растворе не превышало 20 млн. на 1 г образца, что соответствует нормальному состоянию сырья.

Полученный эффект обусловлен действием кислой среды и действием «активного хлора», содержащегося в анолите. Содержащийся в анолите хлор по механизму действия относится к окислителям, что обеспечивает высокое бактерицидное действие. Бактерицидная активность анолита увеличивается снижением рН растворов [122].

Таким образом, оптимальным вариантом следует считать использование анолита, полученного при концентрации хлорида натрия 1 г/л, так как имеет меньшее содержание активного хлора, и демонстрирует схожую антимикробную активность с анолитом полученным при концентрации 5 г/л, где концентрация активного хлора выше, что в свою очередь не будет наносить вред рабочим.

На основании проведенных экспериментов показано, что использование анолита в процессе отмоки кожевенного сырья без добавления щелочных реагентов, антисептиков и ускорителей позволяет обеспечить качественное

проведение процесса, достичь требуемой степени обводненности сырья за более короткое время, и подготовить структуру дермы к последующим технологическим обработкам.

3.3. Исследование действия электрохимически активированных водных растворов на структуру и свойства голя в процессе золения-обезволашивания

В действующей технологии золения на большинстве кожевенных предприятий, оптимальная степень разделения структурных элементов дермы достигается за счет применения щелочных растворов – гидроксида кальция и сульфида натрия, являющимися достаточно доступными и дешевыми веществами. Однако, использование большого количества этих зольных реагентов отрицательно влияет на экологию кожевенного производства, а также может явиться причиной появления таких дефектов, как зольная стяжка, садка лицевого слоя, рыхлость, отдушистость, жесткость.

На рынке представлен ряд отечественных и зарубежных предприятий с большим ассортиментом препаратов, соответствующих экологическим стандартам [123-127], предлагающих заменить используемые химические материалы на менее токсичные и более эффективные, тем самым повысить экологичность и ресурсоэффективность отмочно-зольных процессов.

Поэтому развитие кожевенного производства характеризуется непрерывным совершенствованием традиционных методов обработки и созданием принципиально новых химических материалов и технологий.

Так, существующая технология кислой отмоки, при которой отмока производится в кислой среде, а затем постепенно осуществляется переход в щелочную область и проводится пероксидно-щелочное обезволашивание с использованием гидроксида натрия и пероксида водорода, относится к одной

из наилучшей доступной технологий кожевенного производства. Поэтому была выбрана в качестве сравнения.

Поскольку в предыдущей главе было показано, что технология электрохимической активации даёт возможность получать растворы с требуемыми кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами, то полученный католиз, преимущественно состоящий из раствора гидроксида натрия, целесообразно использовать в качестве щелочного реагента в процессе зольения [128].

Основные параметры этих технологий приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7. Параметры отмочно-зольных процессов

Параметры обработки	Контрольный вариант	Опытный вариант
Расход, % от массы сырья:		
- салициловая кислота	2,0	2,0
- гидроксид натрия	2,0	—
- сульфид натрия	1,0	—
- пероксид водорода	2,5	—
- католиз	—	150
- вода	150	—
Продолжительность	10-12 ч	10-12 ч

После завершения технологического цикла производится промывка голя при Ж.К. - 1,5 в течении 30 минут.

Исследование изменений физико-химических свойств коллагена в результате щелочных обработок важны для выявления изменения структуры коллагена в подготовительных процессах кожевенного производства. Поэтому определялись основные характеристики голя после зольения (таблица 3.8).

Таблица 3.8. Свойства голя в разных вариантах обработки

Показатель	Опытный вариант	Контрольный вариант
Температура сваривания, °С	46	60
Содержание голевого вещества, %	13,95	16,72

Из таблицы следует, что температура сваривания образцов голя после золения и промывки составляла 46°С для опытного варианта и 60°С для контрольного варианта. Низкое значение температуры сваривания в опытном варианте может быть обусловлено деструкцией части коллагеновых волокон в результате интенсивного щелочного воздействия и разрыва пептидных связей в молекуле коллагена. Это предположение подтверждается результатами определения голевого вещества, в соответствии с которыми содержание его в образцах после золения составляет для опытного варианта 13,95%, а для контрольного 16,72%.

Органолептическая оценка голя показала, что опытные образцы, полученные при обработке в растворе католита, были упругими, с чистой лицевой поверхностью, поперечный срез голя полупрозрачный, однородный, отмечался сильный нажор. Бахтармяная поверхность образцов в большей степени очищена от фрагментов подкожной жировой клетчатки.

В структуре дермы под влиянием различных технологических обработок происходят существенные изменения, которые можно обнаружить по деформационному поведению кож при наложении или снятии нагрузки.

Для изучения влияния обработок на упруго-пластические свойства дермы был выбран метод релаксационной спектроскопии, позволяющий, на основе анализа спектров времен релаксации (рис. 3.11), получить наглядное представление об изменении подвижности структурных элементов дермы после золения. Релаксационные спектры исследуемых образцов представлены в логарифмических координатах. Такая форма наиболее четко отличает характер спектра.

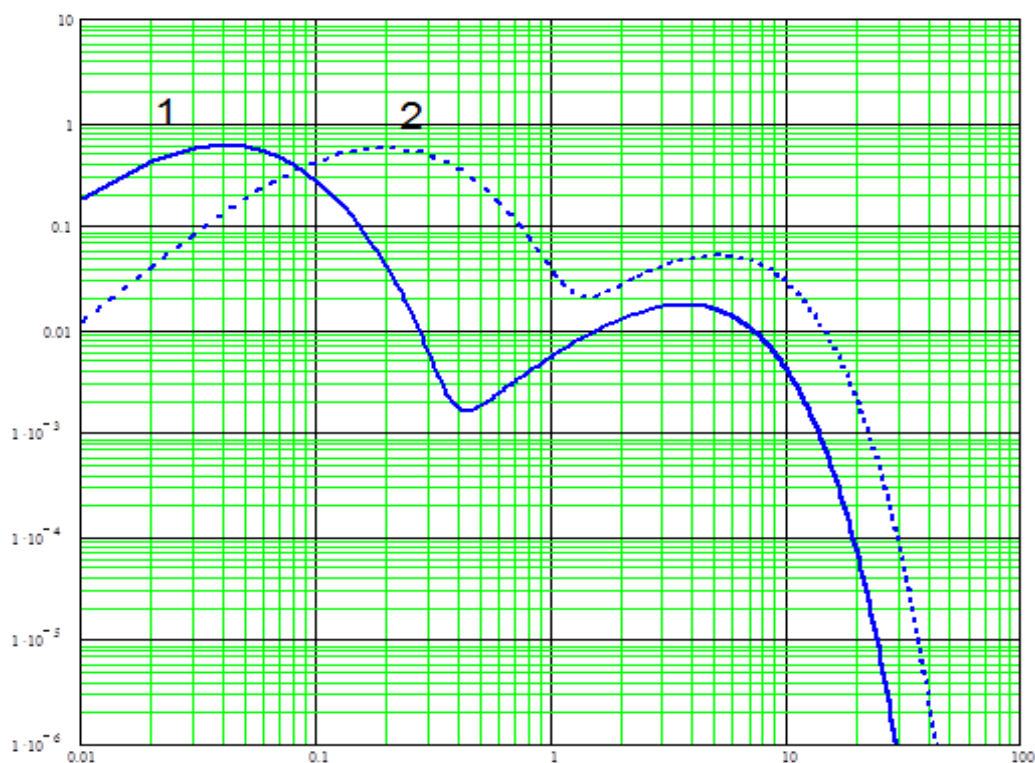


Рисунок 3.11. Спектры времен релаксации образцов голяя:

1 – опытный вариант; 2 – контрольный вариант

Сравнивая спектры релаксации образцов, обработанных по различным технологиям, можно увидеть, что в том и другом варианте, за счет перехода в раствор межфибрилярных белков, достигается разделение структуры дермы, которое характеризуется двумя основными максимумами релаксации. Первый максимум определяет стадию упругого восстановления деформации и является откликом на механические возбуждения микроструктуры коллагена в пределах действия межмолекулярных сил. Вторым максимумом характеризует стадию восстановления деформации, являющейся результатом наложения нескольких релаксационных процессов, происходящих на уровне фибрилл, волокон и пучков волокон.

Из представленных данных следует, что обработка в растворе католита обеспечивает более высокую степень разволокнения структуры дермы, как на

макро-, так и на микроуровне. Такие изменения можно объяснить высоким уровнем щелочности раствора католита, характеризующегося значением pH 11,7, что способствует интенсивному разрыхлению структуры дермы и полному извлечению глобулярных белков и мукополисахаридов [129].

Сопоставить экспериментальные данные, полученные на установке «Релакс», можно с результатами испытаний упруго-пластических свойств на консистометре Гепплера.

Изменения относительной деформации образца во времени под постоянной нагрузкой и после снятия ее представлены на графике (рис.3.12).

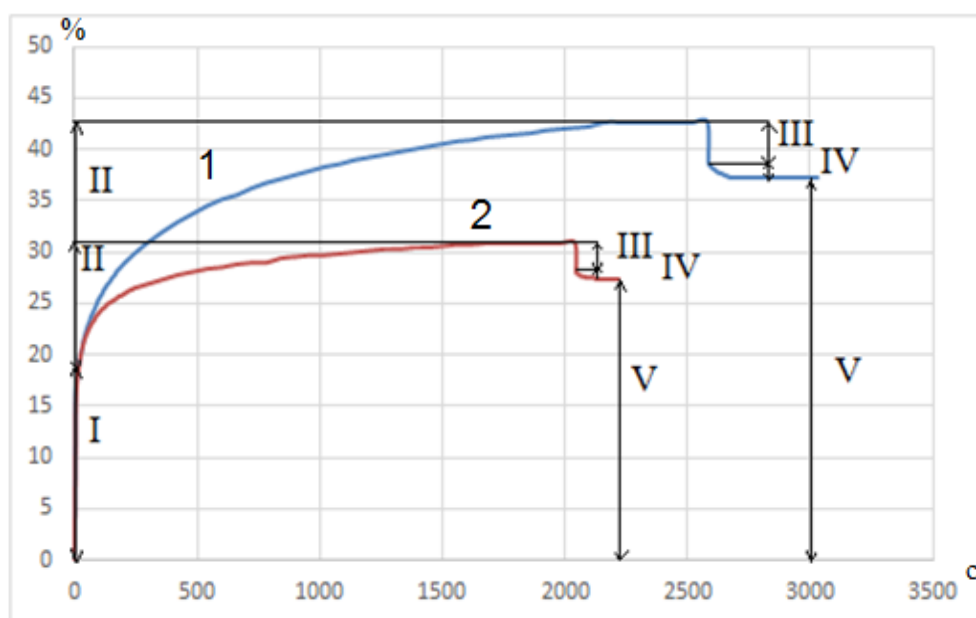


Рисунок 3.12. Изменения относительной деформации образцов голья после золения во времени под постоянной нагрузкой и после снятия ее:

I – мгновенная упругая деформация; II – высокоэластическая деформация;
 III – обратимая упругая деформация; IV – упругое последствие; V – остаточная деформация, где 1 – опытный вариант; 2 – контрольный вариант

Для более корректной интерпретации полученных зависимостей произведен расчет численных величин показателей упруго-пластических свойств опытных и контрольных образцов голья, результаты которого

приведены в таблице 3.9. Известно, что соотношение между различными видами деформации позволяет определять изменения, происходящие в материалах под влиянием различных физико-химических и механических воздействий.

Таблица 3.9. Упруго-пластические характеристики голья

Показатели, %	Опытный вариант	Контрольный вариант
Мгновенная упругая деформация	20	27,5
Высокоэластическая деформация	30	22,5
Обратимая упругая деформация	4,6	5,0
Упругое последствие	1,7	0,7
Остаточная деформация	43,7	44,3

Из данных таблицы 3.9 следует, что большие значения высокоэластической составляющей деформации образцов, обработанных в растворе католита, связаны с высокой степенью набухания, обусловленной электростатическим отталкиванием отрицательно заряженных функциональных групп в полипептидных цепях коллагена под действием гидроксид-ионов, образующихся при электролизе воды. Учитывая снижение доли мгновенной упругой деформации опытных образцов по сравнению с контрольными, можно предположить, что это связано с деструктивными процессами, происходящими на уровне макромолекул коллагена, что проявляется в снижении температуры сваривания образцов, обработанных в растворе католита, и уменьшением показателя гольевого вещества.

Сравнение результатов, полученных двумя различными методами, показало, что при обработке сырья в растворе католита происходят более значительные изменения в структуре дермы, связанные с высокой щелочностью этого раствора. Поэтому следует принимать во внимание, что интенсивное разрыхление структуры дермы может привести к усилению

связывания реагентов, используемых в последующих процессах кожевенного производства.

3.3.1. Влияние обработки в растворе католита на степень обезволашивания и свойства дермы

Действие щелочных реагентов, при обезволашивании сырья направленно в первую очередь на кератин – волосяной покров шкуры, поэтому необходимо изучить условия растворения волоса.

Кератины являются нерастворимыми белками их химическая устойчивость обусловлена большим числом поперечных дисульфидных связей между его пептидными цепями. Перевод их в растворимую форму возможен лишь путем разрушения этих связей, которое происходит под действием щелочных реагентов, разрывающий межмолекулярные водородные и ионные связи.

Воздействие на волос различных реагентов зависит от величины рН раствора, его концентрации, времени и ряда других факторов.

Наибольшее влияние на разрушение дисульфидных связей оказывает значение рН системы, которое регулировалось введением католита. Выбор данного щелочного реагента связан с тем, что он, воздействуя на кератин, по сравнению с гидроксидом кальция, не оставляет шлама в отработанном растворе и при этом легко нейтрализуется.

Для оценки деструктирующего воздействия католита на кератин волоса, был поставлен эксперимент, который сводился к получению голья с чистой лицевой поверхностью и свободной от подседа.

В виду отсутствия единого показателя степени обезволашивания дермы, была разработана бальная система оценки скорости перехода волоса в раствор, представленная в таблице 3.10.

Таблица 3.10. Бальная оценка степени обезволашивания сырья

Степень разрушения волосяного покрова	Баллы
Заметного разрушения волоса нет	0
Наблюдается незначительная деструкция волоса. Волосяной покров покрывает всю поверхность шкуры	1
Наблюдается незначительная деструкция волоса. Волосяной покров покрывает половину поверхности шкуры	2
Волос практически весь разрушен, имеются отдельные не растворяющиеся волосинки	3

В ходе эксперимента через каждые 2 часа обработки степень обезволашивания сырья, являющаяся качественным показателем, оценивалась органолептически по разработанной бальной системе скорости перехода волоса в раствор (табл. 3.10). Все опыты проводили на сопоставимых группах образцов сырья. Результаты эксперимента по изучению деструктирующего воздействия католита на волос представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11. Степень обезволашивания

Наименование процесса	Время обработки, ч			
	1	2	4	6
Опытный	1	2	3	4
Контрольный	0	0	0	1

В контрольном варианте наблюдается незначительная деструкция волоса. Волосяной покров покрывает всю поверхность шкуры (1 балл) и в конце золения удалялся механическим путем. В опытном варианте через час от начала золения наблюдается незначительная деструкция волоса, волос покрывает всю поверхность шкуры (1 бал). Спустя 2 часа наблюдается деструкция волоса, волосяной покров покрывает половину поверхности

шкуры (2 балла). К концу золения через 6 часов в опытном варианте волос весь разрушен (4 балла).

Обезволашивание кожевенного сырья в католите происходит быстро. В первые два часа обработки наблюдается уменьшение длины стержней, далее происходит полное растворение волоса. Поскольку в контрольном варианте обезволашивания предусматривается его совмещение с процессом золения дермы, то в оставшееся время обработки происходит разделение структурных элементов дермы. Однако при высокой концентрации католита может происходить денатурация коллагена, поэтому следует подобрать оптимальные условия.

Для экономии соли, времени и энергии целесообразно получать католит с более высокими восстановительными (щелочными) свойствами и, разбавляя его водой использовать в технологических процессах производства. Поэтому для выявления оптимальной концентрации использования католита следует изучить его характеристики.

В качестве основных показателей, позволяющих наглядно идентифицировать процесс разбавления католита, были выбраны pH и плотность раствора. В таблице 3.12 приведены характеристики электроактивированных растворов.

Таблица 3.12. Влияние концентрации на характеристики электроактивированных растворов

Вариант	Разбавление	Показатель преломления	pH, ед.	ОВП, мВ	Плотность, кг/м ³
1	0	1,363	11,76	-255	1130
2	0,5	1,354	11,87	-256	1128
3	1	1,350	12,05	-267	1065
4	1,5	1,346	12,16	-274	1055
5	2	1,344	12,28	-280	1045
6	2,5	1,343	12,30	-281	1040

Вариант	Разбавление	Показатель преломления	pH, ед.	ОВП, мВ	Плотность, кг/м ³
7	3	1,340	12,39	-287	1030
8	3,5	1,340	12,42	-289	1029
9	4	1,339	12,44	-290	1027
10	4,5	1,339	12,46	-291	1025
11	5	1,338	12,48	-292	1022

Разбавление католита водопроводной водой приводит к повышению pH их смесей. Установленные закономерности изменения pH позволяют, зная pH католита и водопроводной воды приближённо рассчитать, какого состава электрохимически активированный водный раствор надо приготовить, чтобы обеспечить заданную величину его pH. Аналогично по плотности раствора можно приближённо рассчитать, какую величину pH будут иметь водные растворы католита заданного состава.

Поскольку именно в щелочной среде при pH 12,2-12,5 наблюдается максимальная степень растворения волоса, то анализ данных, позволяет определиться со степенью разбавления католита. Таким образом, для исследования католита в процессе золениа был выбран вариант 5 и 9 со степенью разбавления 2 и 4 раза [130].

Перед выполнением отмочно-зольных процессов образцы сырья промывали в течение часа при температуре 25°C и Ж.К. - 1,5. Отработку технологических режимов осуществляли на экспериментальной установке в барабанчиках из органического стекла, при следующих параметрах, представленных в таблице 3.13.

Таблица 3.13. Параметры отмочно-зольных процессов

Параметры обработки	Технология «Кобра»	Технология с использованием католита	
Вариант обработки	1 вариант	2 вариант	3 вариант
Отмока			
Расход, % от массы сырья:			
- салициловая кислота	2,0	2,0	2,0
- вода	150	150	150
		После отмоки вода сливается	
Золение			
- гидроксид натрия	2,0	—	—
- сульфид натрия	1,0	—	—
- пероксид водорода	2,5	—	—
- католит	—	75	40
- вода	—	75	110
Продолжительность	10-12 ч	10-12 ч	

Технология «Кобра» предусматривает проведение отмочно-зольных процессов в барабанах при постоянном их вращении со скоростью 3-4 об/мин. Отмока выполняется после предварительной промывки в присутствии 2,0 % 1,2-бензолдикарбоновой (фталевой) либо салициловой кислоты от массы сырья при ж. к. 1,5. Равномерного обводнения шкур удается достичь за 4-5 ч обработки. В процессе золениия используются гидроксид натрия и сульфид натрия в количестве соответственно 2,0 % и 1,0 % от массы сырья. Продолжительность процесса – 5-6 ч. На заключительной стадии золениия вводится пероксид водорода в количестве 2,5 % от массы сырья. Через 1 ч обработки в растворе можно обнаружить лишь следовые количества сульфидов. После завершения технологического цикла производится промывка голя при ж. к. 2 в течение 30 мин.

Технология обработки в католите предусматривает проведение отмочно-зольных процессов в барабанах при постоянном их вращении со скоростью 3-4 об/мин. Отмока выполняется после предварительной промывки. Жидкость после отмоки сливается. В процессе золениа используются католит в одном случае 70 % в другом 40 % от массы сырья. Продолжительность процесса – 5-6 ч. После завершения технологического цикла производится промывка голья при ж. к. 2 в течение 30 мин.

Органолептическая оценка голья, полученного по всем трем вариантам обработки, показала, что образцы полностью обезволены, гладкие и скользкие на ощупь, при надавливании пальцем на поверхности голья следов не оставалось, цвет голья полупрозрачный, однородный.

После проведения золениа проводился анализ отработанных зольных растворов, некоторые показатели которых представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14. Показатели отработанных зольных жидкостей

Показатель	1 вариант	2 вариант	3 вариант
pH, ед	12,0	12,76	12,53
ОВП, mV	-242	-283	-271
Электропроводность	16,0	21,4	19,8
Щелочность, г/л	1,84	9,92	3,36
Цвет	Светло- коричневый	Темный	Темный

Как видно из таблицы 3.14, цвет отработанных щелочных растворов темнее, что связано с более глубокой степенью разрушения волосяного покрова.

Однако у 2 варианта наблюдается более сильно выраженный нажор, вероятно, обусловленный высокой щелочностью раствора католита (таблица 3.14). Вариант 3 по органолептическим свойствам соответствовал образцам контрольного варианта.

Сопоставление данных с показателями голья пероксидно-щелочного зольения и голья, полученного обработкой католитом, свидетельствует о том, что голье, полученное в присутствии католита, по своим физико-химическим показателям схоже с гольем контрольного варианта. В таблице 3.15 приводятся данные изменения структуры дермы в процессе пероксидно-щелочного зольения и зольения в католите.

Таблица 3.15. Химические и физико-химические показатели голья

Показатели Вариант обработки	Технология «Кобра»	Технология с использованием католита	
	1 вариант	2 вариант	3 вариант
Температура сваривания голья, °С	56	52	56
Содержание влаги, %	68,96	77,5	73,3
Содержание азота, %	19,67	13,77	14,75
Содержание гольевого вещества, %	63,37	55,24	61,19
Выплавляемость желатина, %	1,51	1,65	1,6

Как следует из полученных данных, более концентрированный католит приводит к более сильному разрыхлению структуры дермы в процессе зольения. Это описывается низкой температурой сваривания голья. Результаты эксперимента показали, что температура сваривания образцов голья 2 варианта составляет 52°С, на 4°С меньше, чем образцов 1 и 3 варианта. Более низкое значение температуры сваривания во 2 варианте обусловлено разрушением части межмолекулярных связей в коллагене в результате интенсивного щелочного воздействия и деструкцией полипептидных связей основных цепей коллагена.

Характерной особенностью действия католита на коллаген дермы является увеличение выхода продуктов выплавления после гидротермической обработки образцов, на основании чего можно утверждать, что католит, в особенности разбавленный в 2 раза (вариант 3), в большей степени оказывает влияние на поперечные связи в структуре дермы, разрыв которых способствует «выплавлению» достаточно больших фрагментов полипептидных цепей.

Изменения подвижности структурных элементов, происходящие в структуре дермы под влиянием технологических обработок, отражаются прежде всего, на ее деформационных свойствах. С помощью метода релаксационной спектроскопии были исследованы упруго-пластические свойства дермы, прошедшие обработку по различным вариантам, спектры времен релаксации которых представлены на рисунках 3.13 – 3.15.

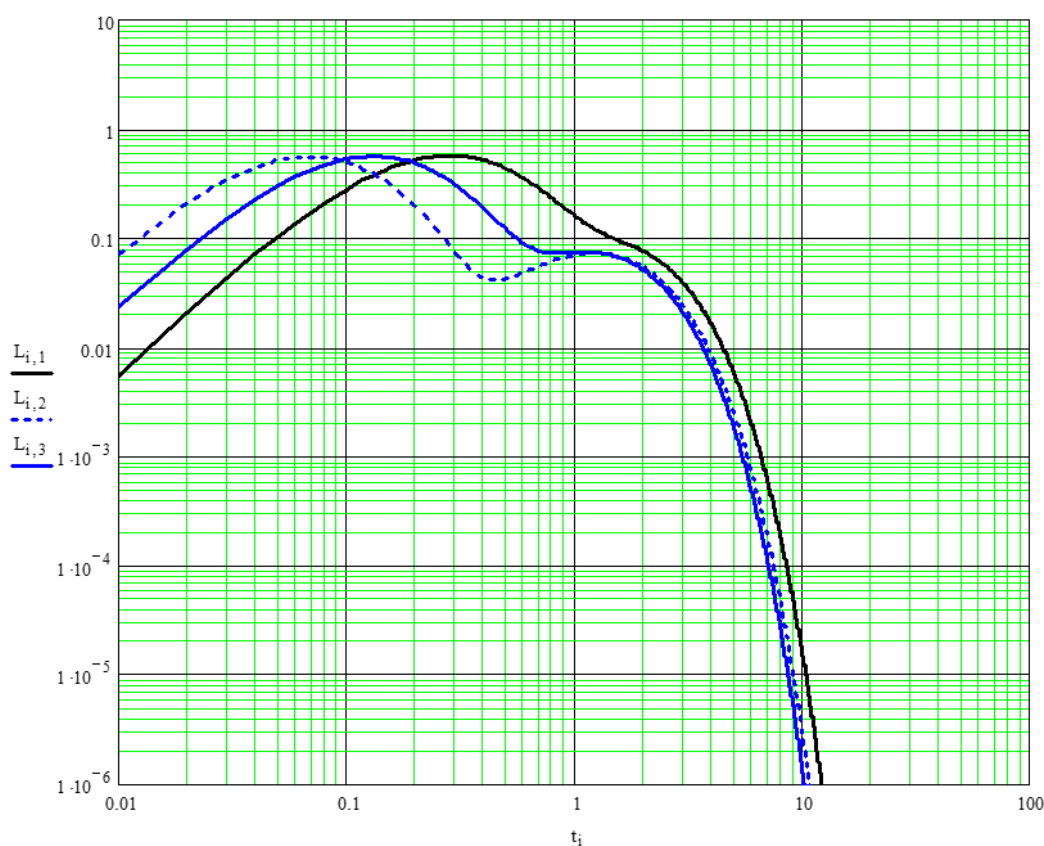


Рисунок 3.13. Спектры времен релаксации образцов голья через 2 часа после золена: L_1 – 1 вариант (контрольный); L_2 – 2 вариант (католит 40%); L_3 – 3 вариант (католит 75%)

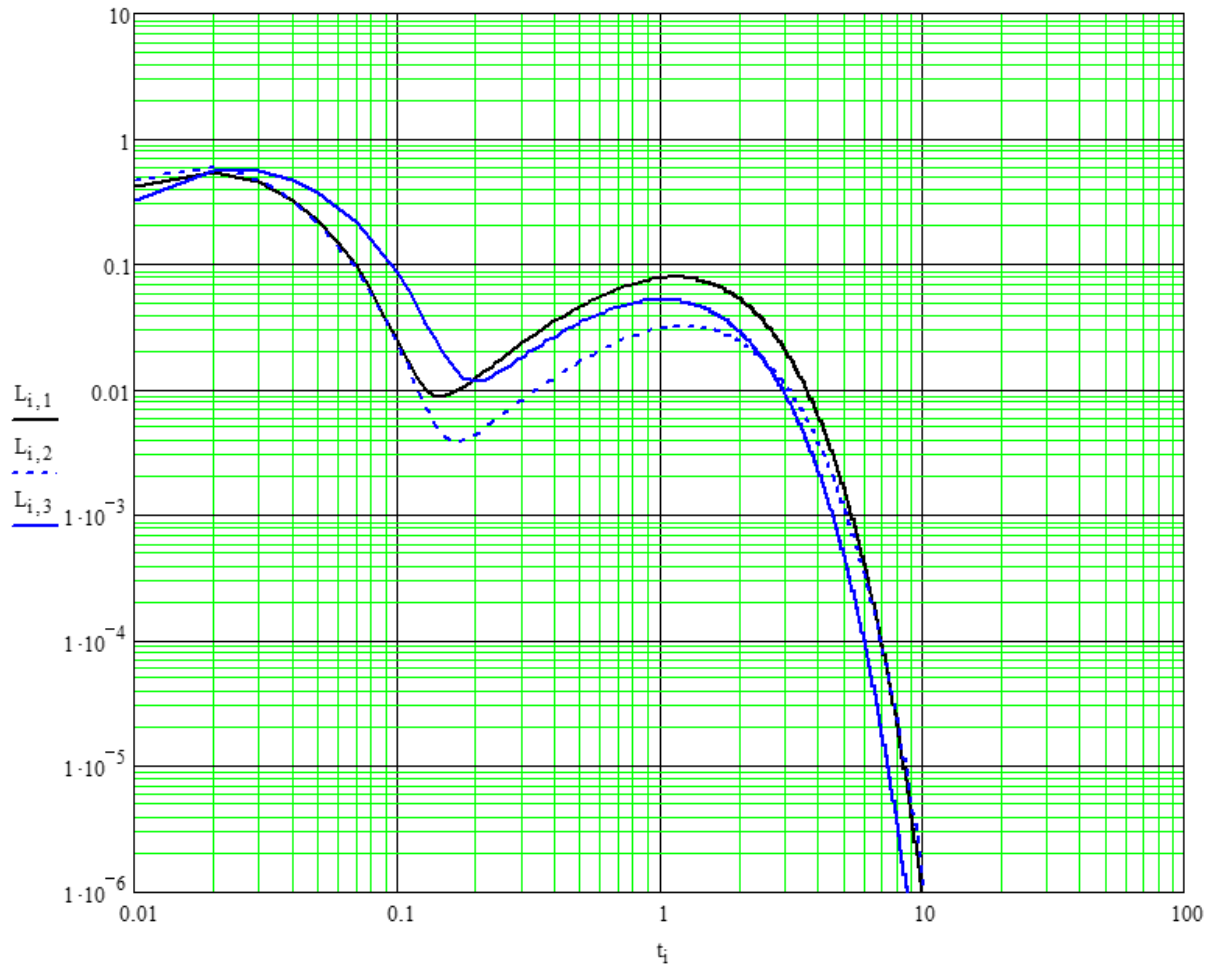


Рисунок 3.14. Спектры времен релаксации образцов графита через 4 часа после зольения: L_1 – 1 вариант (контрольный); L_2 – 2 вариант (катодит 40%); L_3 – 3 вариант (катодит 75%)

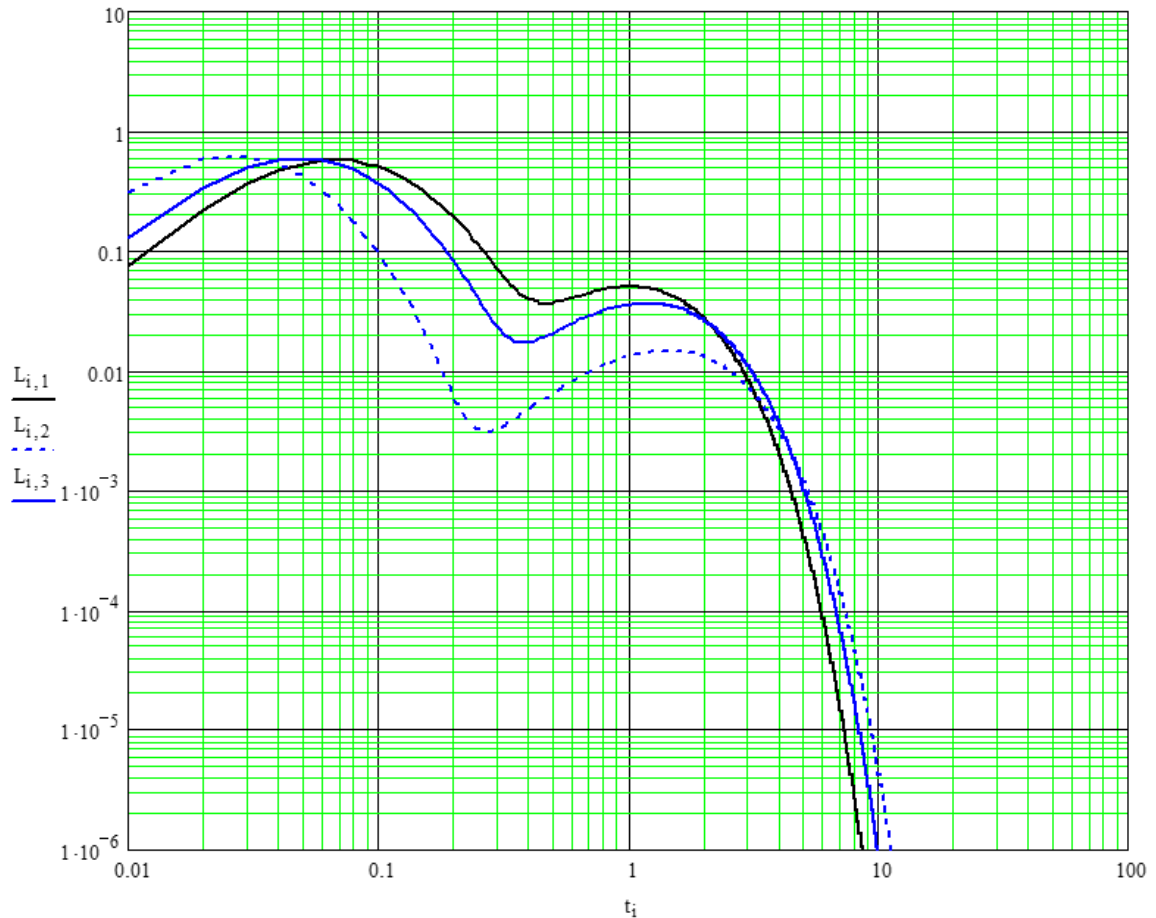


Рисунок 3.15. Спектры времен релаксации образцов голяя через 24 часа после золения: L_1 – 1 вариант (контрольный); L_2 – 2 вариант (католит 40%); L_3 – 3 вариант (католит 75%)

Анализ спектров релаксации в процессе золения дает возможность отметить существенные различия в деформационных характеристиках голяя. На спектре релаксации сырья после золения отличия наблюдаются как в области «быстрых», так и в области «медленных» релаксационных процессов, что связано с изменениями, как на молекулярном уровне, так и на уровне надмолекулярных образований (фибриллы, волокна, пучки волокон).

Время T_1 определяет стадию упругого восстановления деформации и является откликом на механические возбуждения микроструктуры коллагена в пределах действия межмолекулярных сил. Постоянная времени T_2

определяет вторую стадию восстановления деформации, которая является результатом наложения нескольких релаксационных процессов, происходящих на уровне фибрилл, волокон и пучков волокон.

Из представленных данных следует, что, если постоянные времени T1 1 и 3 варианта достаточно близки, соответственно 0,05 сек и 0,04 сек, то для 2 варианта это значение составляет 0,02 сек. Снижению времени максимума быстрого процесса релаксации T1 способствует большому разрыхлению именно тонкой структуры коллагена.

Стоит отметить, что после 24 часов обработки в зольном растворе с количеством католита 75% от массы сырья (2 вариант) наблюдается сильное раскрытие межфибрилярного пространства. Об этом говорит более высокое значение времени максимум медленного процесса релаксации, характеризующую макроструктурный уровень коллагена дермы. Значения постоянной времени T2 равно 1,45 сек, для контрольного (1 вариант) 1,02 сек и для варианта с католитом 40% от массы (3 вариант) – 1,20 сек. Это обусловлено высокой щелочностью обрабатываемого раствора и, соответственно, более интенсивным действием зольных реагентов на лицевые слои дермы, что является одной из основных причин появления отдушистости в готовой коже.

Установлено, что минимальный расход католита, при котором достигается оптимальный эффект зольения-обезволашивания, соответствует 40 % от массы сырья при длительности обработки 4-6 часов. При этом не происходит интенсивного набухания дермы.

3.3.2. Разработка оптимальных технологических режимов подготовительных процессов с использованием католита

В настоящее время на кожевенных заводах существуют различные методы проведения отмочно-зольных процессов. В основном процесс отмоки проводят при одних и тех же параметрах: Ж.К. 1,5, температура 28 °С и продолжительность процесса 16 часов, а различие состоит в используемых химических материалах. Так в г. Рязань на АО «Русская кожа» для отмоки используют карбонат натрия в количестве 0,4 % и поверхностно-активное вещество (ПАВ) – 0,3 %.

В наших исследованиях по отработке технологии отмочно-зольных процессов с использованием электроактивированных растворов мы преследовали цель оптимизировать процесс золениа.

Отмоку проводили по стандартной технологии, используемой на кожевенных заводах, в присутствии ПАВа в количестве 0,3% и карбоната натрия – 0,4 % [9].

Процесс золениа проводили при температуре 24-26°С и Ж.К. 1,5 с общей продолжительностью 10-12 часов. В золениа использовали католит – 40 % и сульфид натрия в количестве 1% от массы сырья.

В качестве сравнения была использована традиционная методика золениа производства кож для верха обуви в присутствии гидроксида кальция в количестве 4,6 % и сульфида натрия – 3,2% от массы сырья.

В ходе испытаний контролировали следующие параметры: содержание влаги, температуру сваривания, выплавление желатина, кроме того, определяли упругопластические и физико-механические свойства голяя.

В таблице 3.16 приведены основные характеристики голяя после золениа, обработанного с использованием католита и по типовой методике.

Таблица 3.16. Физико-химические свойства голяя

Показатель	Варианты обработки	
	Католит	Контрольный
Температура сваривания, °С	56	58
Содержание влаги, %	80,4	78,67
Содержание азота, г/л	5,12	4,76
Содержание гольевого вещества, г/л	28,79	26,75
Содержание гольевого вещества, %	14	12,5
Выплавляемость желатина, %	3,17	1,7

В процессе золениа в результате взаимодействия шкуры с компонентами зольной жидкости происходит изменение коллагена, которое сопровождается переходом в раствор части растворимых белков. В основе значительных изменений лежат необратимые разрушения межмолекулярных связей под действием щелочных реагентов [9]. Подтверждением этого является увеличение выплавляемости. Выход выплавленного желатина с использованием католита в золении возрастает в 1,8 раз. Это свидетельствует о том, что действие католита приводит к большему разрыхлению коллагена и происходит снижение температуры сваривания.

Об изменении подвижности структурных элементов дермы можно судить на основе анализа спектров времен релаксации исследованных образцов, представленных на рис. 3.16.

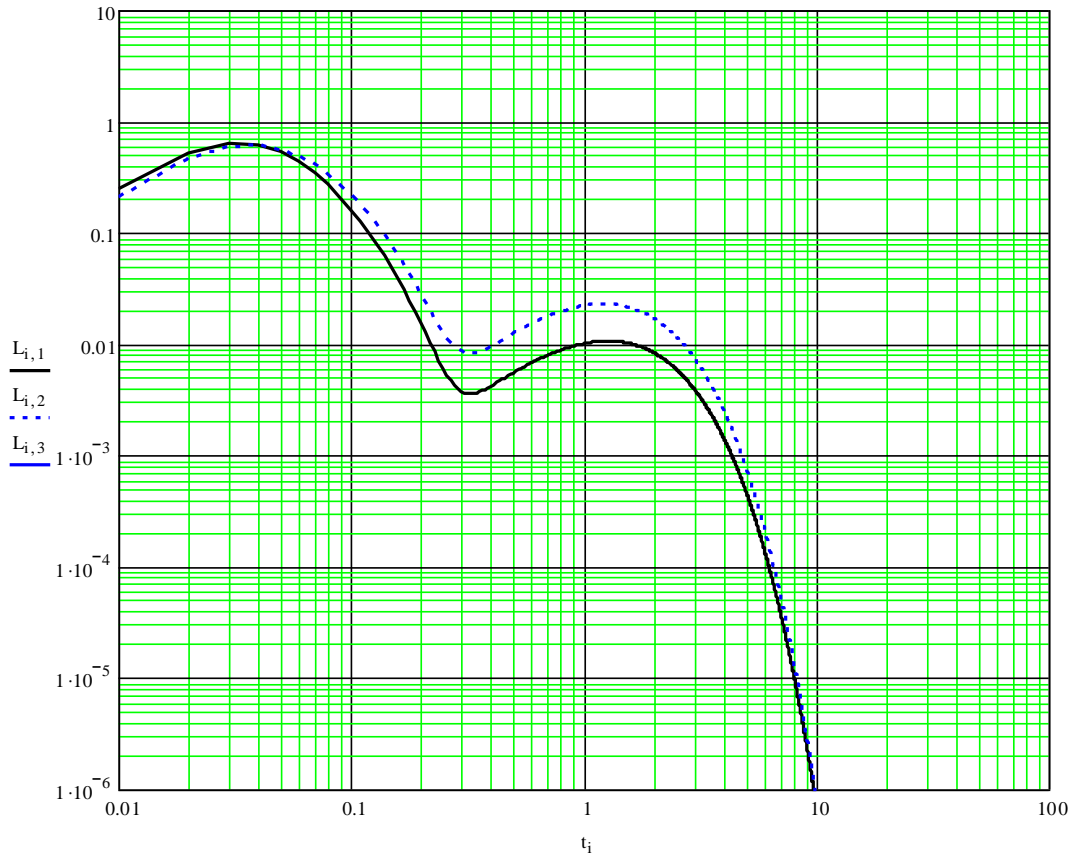


Рисунок 3.16. Спектры времен релаксации образцов голяя:
L1 – 1 вариант, L2 – 2 вариант

Сравнивая спектры релаксации образцов, обработанных по различным технологиям, можно увидеть, что в том и другом варианте, за счет перехода в раствор межфибриллярных белков, достигается разделение структуры дермы. Первый максимум определяет стадию упругого восстановления деформации и является откликом на механические возбуждения микроструктуры коллагена в пределах действия межмолекулярных сил. Второй максимум характеризует стадию восстановления деформации, являющейся результатом наложения нескольких релаксационных процессов, происходящих на уровне фибрилл, волокон и пучков волокон.

При оценке упруго-пластических свойств образцов голяя, представленных на рисунке 3.16 видно, что постоянные времени T_1 примерно равны и составляют для контрольного 0,032 сек, а для опытного 0,030 сек. При

этом значения T2 в случае новой технологии (1,283 сек) немного выше контрольной (1,228 сек), что характеризуется более полным раскрытием структуры дермы. Это позволяет сделать вывод о хорошей подготовке голя к последующим процессам.

Для более полной характеристики состояния микроструктуры дермы, изучения степени подготовки голя к проникновению дубящих соединений хрома в процессе дубления, на стадиях зольения применяли метод электронной микроскопии.

Одним из качественных показателей проведения зольения является интенсивность разрушения волоса (рис 3.17, 3.18).



Рисунок 3.17. Микрофотографии поперечного среза голя из шкур КРС после зольения: а– католит; б – контроль

На рисунке 3.17 (а, б) видно, что воздействие католита на структуру волоса приводит к полному удалению продуктов распада кератина из волосяной сумки.

Приведенные в работе фотографии (рис. 3.18) иллюстрируют состояние голя после зольения с использованием католита.

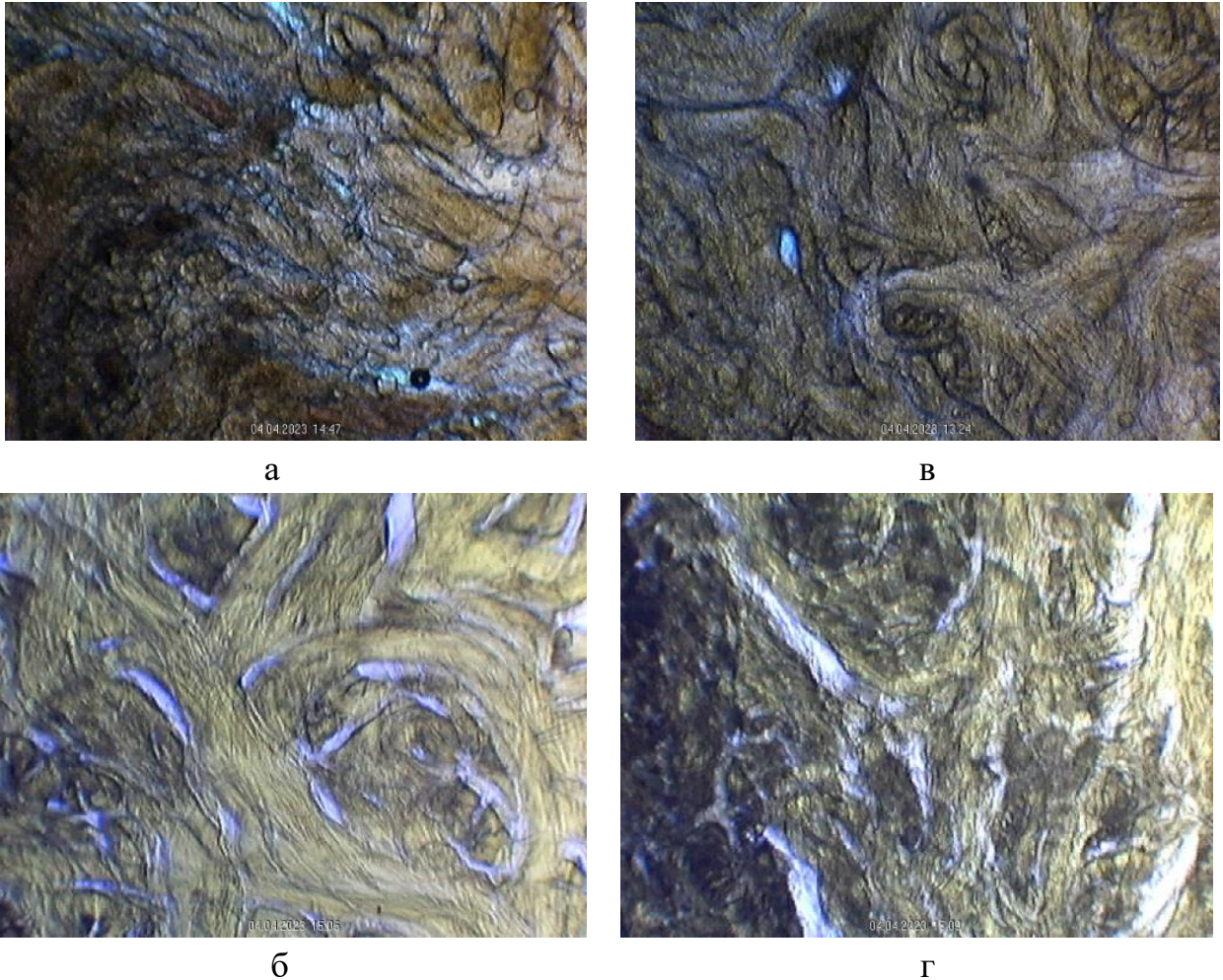


Рисунок 3.18. Микрофотографии вертикального среза голя из шкур КРС после золена: а, б – католит; в, г – контрольный

Результаты исследования показывают, что данная обработка позволяет в достаточной степени подготовить структуру дермы для проникания дубящих реагентов, освободить межволоконные пространства от балластных веществ и обеспечить разделение пучков волокон на отдельные волоконца. При этом не исключается возможность разрыва некоторых видов связей в белке, что проявляется в снижении температуры сваривания голя.

Следует учесть, что при повышенной щелочности зольной жидкости и интенсивном воздействии католита на лицевой слой дермы может образоваться дефект – зольная стяжка.

Исходя из теоретических основ, объясняющих эффект набухания голя, сделано предположение, что введение в обрабатывающий раствор

нейтральной соли в количестве 1 % (вариант 2) и 1,5% (вариант 3) будет способствовать блокировке диссоциированных карбоксильных групп белка и приведет к снижению электростатического фактора набухания [131].

Также рассматривали введение требуемого количества сульфида натрия не одновременно с католитом, а через два часа от начала золения (вариант 1). Таким образом предполагалось снизить значение рН раствора на начальной стадии процесса. В варианте 4 католит и сульфид добавлялись одновременно.

Объектом исследования служили образцы шкур КРС с припольных участков шкуры, на которых в значительной степени может проявиться эффект стяжки, из которых было скомплектовано 4 варианта. Образцы после отмоки в течение 12 часов, обрабатывали в зольной жидкости при температуре $22\pm 1^\circ\text{C}$ и при Ж.К. 1,0. Золение проводили по следующим вариантам, представленных в таблице 3.17.

Таблица 3.17. Технология проведения золения

Варианты обработок	Расход хим. материалов, %	Режим обработки
1 вариант	Католит – 40% Na ₂ S – 1% H ₂ O ₂ – 2,5%	На отмоченные и промытые шкуры заливается 160% воды и 40% католита, через 2 часа обработки добавляется 1% Na ₂ S. На заключительной стадии золения вводится пероксид водорода в количестве 2,5 % от массы сырья.
2 вариант	Католит – 40% Na ₂ S – 1% NaCl – 0,75% H ₂ O ₂ – 2,5%	На отмоченные и промытые шкуры заливается 160% воды и 40% католита, добавляется 0,75% NaCl, затем добавляется 1% Na ₂ S. На заключительной стадии золения вводится пероксид водорода в количестве 2,5 % от массы сырья.
3 вариант	Католит – 40% Na ₂ S – 1% NaCl – 1,5 % H ₂ O ₂ – 2,5%	На отмоченные и промытые шкуры заливается 160% воды и 40% католита, добавляется 1,5 % NaCl, затем добавляется 1% Na ₂ S. На заключительной стадии золения вводится пероксид водорода в количестве 2,5 % от массы сырья.
4 вариант	Католит – 40% Na ₂ S – 1% H ₂ O ₂ – 2,5%	На отмоченные и промытые шкуры заливается 160% воды и 40% католита, добавляется 1% Na ₂ S. На заключительной стадии золения вводится пероксид водорода в количестве 2,5 % от массы сырья.

Наглядное представление об изменении подвижности структурных элементов дермы во времени можно получить на основе анализа спектров времен релаксации образцов, представленных на рисунке 3.19 (а, б, в, г). При этом цифрами обозначены варианты обработок.

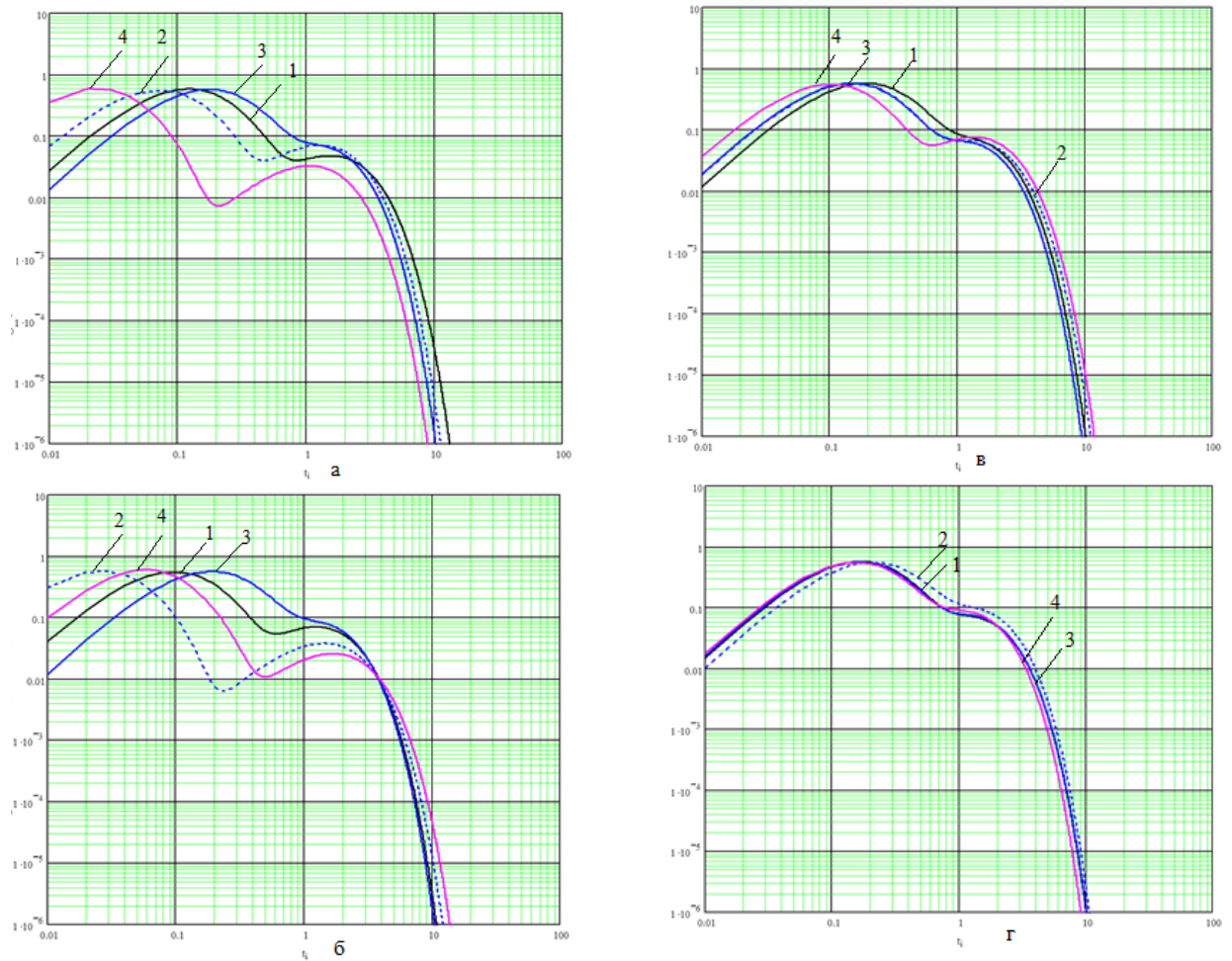


Рисунок 3.19. Спектры времен релаксации после золенья 2 часа (а), 4 часа(б), 6 часов (в) и 24 часа (г), где 1 – 1 вариант; 2 - 2 вариант; 3 –3 вариант; 4 – 4 вариант

Оценка спектров на отдельных стадиях процесса золенья дает возможность отметить существенные различия в деформационных характеристиках голя в зависимости от вариантов обработки. По постоянным времени T_1 и T_2 , характеризующим релаксацию различных структурных элементов дермы, проводили количественную оценку упруго-пластических

свойств исследуемых образцов. Время T1 определяет стадию упругого восстановления деформации и является откликом на механические возбуждения микроструктуры коллагена в пределах действия межмолекулярных сил. Постоянная времени T2 определяет вторую стадию восстановления деформации, которая является результатом наложения нескольких релаксационных процессов, происходящих на уровне фибрилл, волокон и пучков волокон [15].

Из анализа спектров релаксации образцов следует, что наиболее существенные изменения в структуре дермы наблюдаются в течение первых часов обработки в растворе, содержащем католит и сульфид натрия (вариант 4). При этом постоянные времени релаксации T1 и T2 смещаются в сторону меньших значений, что свидетельствует об интенсивном воздействии щелочных реагентов на все уровни структуры, от молекулярного до надмолекулярного. Причиной этого является интенсивное набухание дермы, особенно менее структурированного сосочкового слоя, переход в раствор межфибриллярных белков, разделение крупных элементов дермы на более мелкие (пучки волокон разделяются на волокна и филаменты).

Введение в обрабатывающий раствор небольшого количества хлорида натрия (вариант 2 и 3) позволяет снизить негативное влияние щелочной обработки на первой стадии зольения, за счет введения противоионов, блокирующих часть карбоксильных групп коллагена, и снижающих набухание дермы.

Оценка спектров релаксации образцов, полученных через 4 часа обработки, позволяет предположить, что в результате диффузии щелочных реагентов в средние слои дермы, упруго-пластические свойства её по всей толщине выравниваются, о чем свидетельствует увеличение значений постоянных времени T1 и T2. За счет более интенсивного воздействия щелочи на коллаген в течение первых двух часов зольения, в растворе накапливаются продукты распада белка, обеспечивающие эффект «старого зольника», что

способствует снижению степени набухания дермы, и обуславливает отмеченные на спектре релаксации изменения. Для второго варианта обработки наблюдаются аналогичные изменения в спектрах релаксации, только сдвинутые во времени, по мере ослабления противоионного эффекта в присутствии незначительного количества хлорида натрия.

В течение последующих часов золения наблюдается постепенное выравнивание спектров релаксации образцов всех вариантов обработки (рис. 3.19 в, г). В результате 24-часового золения все образцы были полностью освобождены от остатков шерсти, срез дермы имел стекловидный характер, голье имело требуемую степень набухания.

Одним из показателей характеризующий упругие свойства наиболее мелких структурных элементов (молекул, фибрилл) является модуль мгновенной упругой деформации E_1 .

Как следует из представленных экспериментальных данных, при обработке кожевенного сырья по вариантам 1 и 4 фиксируется наибольшие значения модуля мгновенной упругости. Причины этого объясняются с точки зрения теории набухания структурных элементов дермы под действием щелочных реагентов [16]. На рисунке 3.20 наглядно показано изменение значений модуля E_1 для образцов, обработанных по различным вариантам, в течение всего процесса золения.

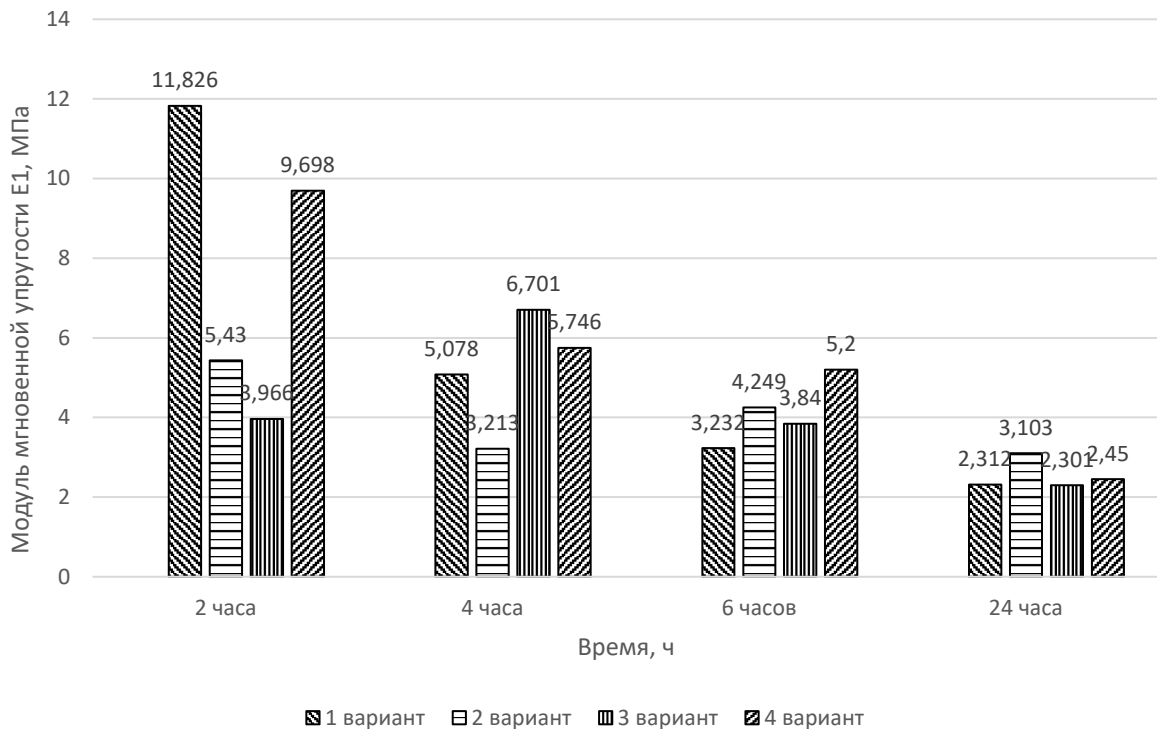


Рисунок 3.20. Изменение модуля мгновенной упругой деформации в зависимости от времени обработки

Исходя из полученных результатов следует, что введение на начальной стадии зольения нейтральной соли способствует более равномерному набуханию дермы, предотвращая чрезмерное действие щелочных реагентов на поверхностные слои кожи, и таким образом, устраняя основную причину появления зольной стяжки и отдушистости – интенсивное набухание сосочкового слоя дермы.

Установлено, что оптимальный расход хлорида натрия, основываясь на полученных результатах спектрометрии и органолептической оценки состояния голя после процесса зольения, должен составлять 1% от массы сырья мокросоленого консервирования.

3.4. Отработка технологических режимов преддубильно-дубильных процессов для голя, полученного с использованием электроактивированных растворов

В результате использования электроактивированных растворов в отмочно-зольных процессах получается голя со значением рН порядка 12, в то время как при дублении используются дубящие соединения хрома, имеющие рН 2,5-3,0. Если начать процесс дубления в этих условиях, то большой перепад рН голя и хромового дубителя приведет к сильному связыванию с лицевой поверхностью дермы, а во внутренние слои дубитель не проникнет, и готовая кожа получится жесткой, со стяжкой и садкой. Поэтому следует подготовить голя к дублению.

В практике кожевенного производства для обеззоливания в основном используют сульфат аммония, но могут применяться органические и минеральные кислоты, гидросульфиты и гидросульфаты натрия, диоксид углерода [132, 133]. Роль сульфата аммония заключается в нейтрализации и в химическом удалении соединений кальция из структуры и с поверхности голя.

Поскольку в разрабатываемой малореагентной технологии отмочно-зольных процессов не предусмотрено использование гидроксида кальция, то использование сульфата аммония нецелесообразно не только с точки зрения эффективности, но и с точки зрения экологии, так как не отвечают требованиям экологической безопасности современного кожевенного производства.

Соответственно в нашей работе для нейтрализации и снятия нажора исследовали различные кислоты. Контроль обеззоливания в нашем случае нейтрализации осуществлялся индикатором фенолфталеином на срез голя. Сравнивали эффективность нейтрализации голя по 2 вариантам: 1 вариант – нейтрализация серной кислотой, 2 вариант – нейтрализация муравьиной кислотой.

Для снижения рН голья перед нейтрализацией в течении 2-х часов при Ж.К. 2 проводилась промывка (рис. 3.21).

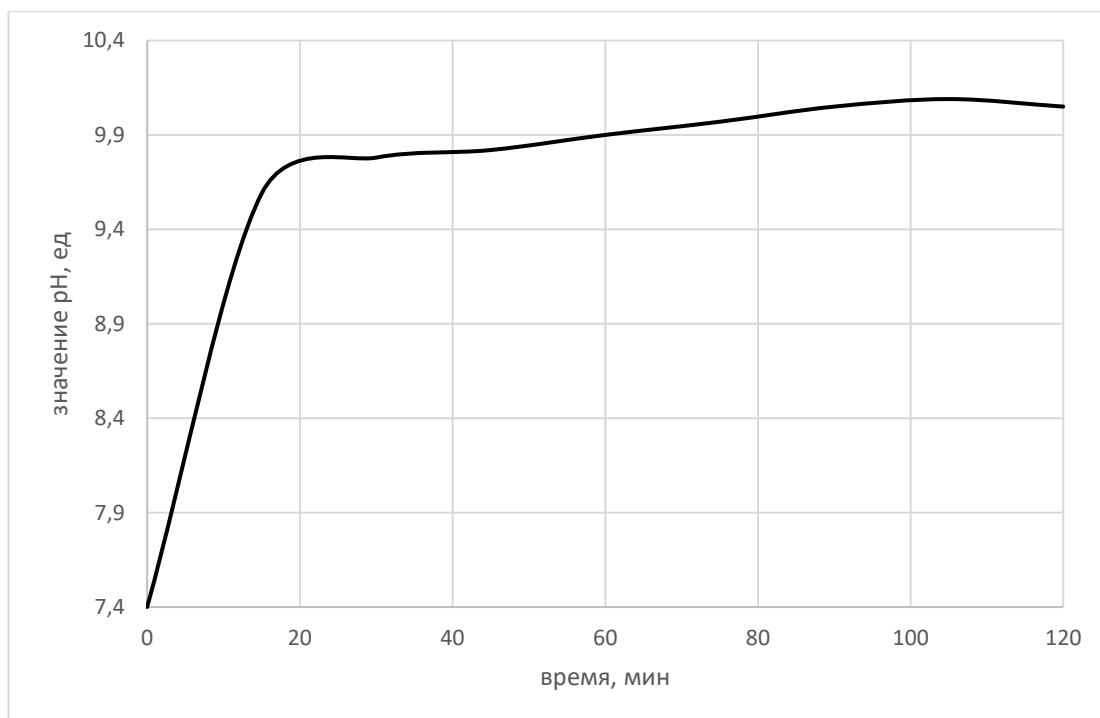


Рисунок. 3.21. Кинетика изменений значений рН промывочной жидкости в процессе

Анализ рН отработанного раствора показал, что содержащаяся в межфибрилярном пространстве щелочь удаляется с поверхностных слоев дермы за 20-30 минут промывки.

Таким образом, предварительная промывка голья обеспечивает необходимую подготовку структуры дермы перед нейтрализацией.

В таблице 3.18 представлены данные, характеризующие степень нейтрализации (обеззоливания) в зависимости от продолжительности и расхода кислот. Нейтрализация проводилась на голье крупного рогатого скота после промывки, при Ж.К. равным 3 в присутствии 0,5; 0,8 и 1,0 % серной и муравьиной кислот от массы голья.

Таблица 3.18. Кинетика процесса нейтрализации (обеззоливания) в зависимости от расхода кислоты

Вариант	Расход кислоты, % от массы голья	Продолжительность обработки, час	Степень обеззоливания, %
Серная кислота	0,5	2	30
		4	50
		6	80
	0,8	2	50
		4	80
		6	100
	1	2	60
		4	80
		6	100
Муравьиная кислота	0,5	2	30
		4	45
		6	80
	0,8	2	50
		4	80
		6	100
	1	2	60
		4	80
		6	100

Анализ данных, приведенных в таблицы 3.18, свидетельствует о том, что существенных отличий в показателях обеззоленности голья при использовании этих кислот не обнаружено. Полная нейтрализация голья достигается в течение 5-6 часов обработки.

Поэтому с целью экономической эффективности производства целесообразно использовать серную кислоту, т.к. в отличии от муравьиной она намного дешевле,

а оптимальным расходом кислоты, при котором достигается нейтрализация голья считать 0,8 %.

На основании исследований длительности промывки, выбора кислоты и ее расхода была разработана технологическая схема преддубильных процессов, представленная в таблице 3.19.

Таблица 3.19. Параметры преддубильных процессов

Процесс	Ж.К.	t, °C	Продолжительность процесса, час	Расход хим. материалов, %	Режим работы
Промывка 1		22	30 минут		Вода проточная Слив жидкости
Мездрение					
Промывка 2 (нейтрализация)	3	22	4 – 6	H ₂ SO ₄ – 0,8%	В воду добавляют сначала 0,3% кислоты 30 минут вращают и добавляют 0,5 % кислоты. Разбавление кислот водой в соотношении 1:10
Промывка 3		22	15 мин		Вода проточная Слив жидкости

Использование кислот при нейтрализации (обеззоливании) позволяет значительно снизить загрязненность сточных вод аммонийным азотом. Также присутствие аммонийных соединений в сточных водах и очистных сооружениях требует повышенных расходов кислорода для нитрификации, а сброс их в водоемы может привести к гибели рыб [21]. Аммонийный азот является источником газообразного аммиака, который ухудшает условия труда и приводит к таким болезням, как печеночная энцефалопатия и метгемоглобинемия [134].

Проведенные эксперименты позволили сделать вывод об эффективности использования серной кислоты в процессе нейтрализации голья перед пикелеванием в количестве 0,8% от массы голья, тем самым не использовать сульфат аммония, который негативно влияет на сточные воды.

Основными преимуществами нейтрализации (обеззоливания) с использованием кислоты являются: существенное снижение загрязненности сточных вод и уменьшение затрат на обработку сточных вод.

ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ

1. Результаты выполненных экспериментальных исследований позволяют сделать вывод о возможности и перспективах применения электрохимически активированных растворов в подготовительных процессах кожевенного производства.

2. Определены оптимальные условия получения электроактивированных водных растворов и их физико-химические свойства, позволяющие обеспечить качественное проведение процесса отмоки, золениа, достичь требуемой степени обводненности сырья за более короткое время, подготовить структуру дермы к последующим технологическим обработкам.

3. Показано, что растворы анолита можно использовать в процессе отмоки, обеспечивая при этом достижение требуемой степени обводненности в течение 4 часов обработки, и предохраняя сырье от бактериального повреждения без использования дефицитных и небезопасных биоцидов. Наиболее оптимальным вариантом следует считать использование анолита с концентрацией соли 1 г/л, характеризующегося значением рН 2,55 и минимальным содержанием активного хлора.

4. Изучены особенности влияния католита на упруго-пластические свойства голя в процессе золениа, приведены результаты экспериментального исследования релаксационных свойств голя.

5. В зависимости от концентраций католита и сульфида натрия, показано, что наиболее оптимальным по составу, с точки зрения подготовки голя, являются зольные растворы с расходом в процессе золениа католита и сульфида натрия 40% и 1% соответственно от массы сырья. Введение

нейтральной соли на начальном этапе в зольную жидкость с расходом 1% от массы сырья способствует более равномерному набуханию дермы, предотвращая чрезмерное действие щелочных реагентов на поверхностные слои шкуры.

6. Установлено, что проведение нейтрализации (обеззоливания) перед дублением целесообразно проводить с использованием серной кислоты с расходом 0,8% от массы голя, тем самым не использовать сульфат аммония, который негативно влияет на сточные воды.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТОЛИТА

4.1. Апробация ресурсосберегающей технологии производства кож с использованием электрохимически активированных растворов на АО «Русская кожа»

Вопросам обоснования и разработки принципиально новой технологии отмочно-зольных процессов кожевенного производства с использованием электроактивированных растворов посвящены работы, выполняемые на кафедре Технологии кожи и меха [120, 121, 128-132, 135].

В предыдущих разделах было установлено, что обработка шкуры раствором католита способствует изменению структурных характеристик дермы, что позволяет достичь необходимой степени подготовки голя к последующим процессам. В традиционной технологии это достигается интенсивным щелочным воздействием в процессе зольения, которое основано на применении значительного количества сульфида натрия и гидроксида кальция, причем продолжительность обработки составляет более 24-х часов.

На основании комплекса исследований по влиянию католита на физико-химические свойства дермы и результатам экспериментальных работ по оптимизации технологии подготовительных процессов разработана методика проведения отмочно-зольных процессов, позволяющая значительно сократить расход сульфида натрия, исключить гидроксид кальция, обеспечить экологически приемлемые показатели отработанных растворов, сократить длительность обработки до 14-16 часов.

Технологическая схема проведения отмочно-зольных процессов с использованием электроактивированных растворов в производстве кож для верха обуви из сырья КРС представлена на рисунке 4.1.

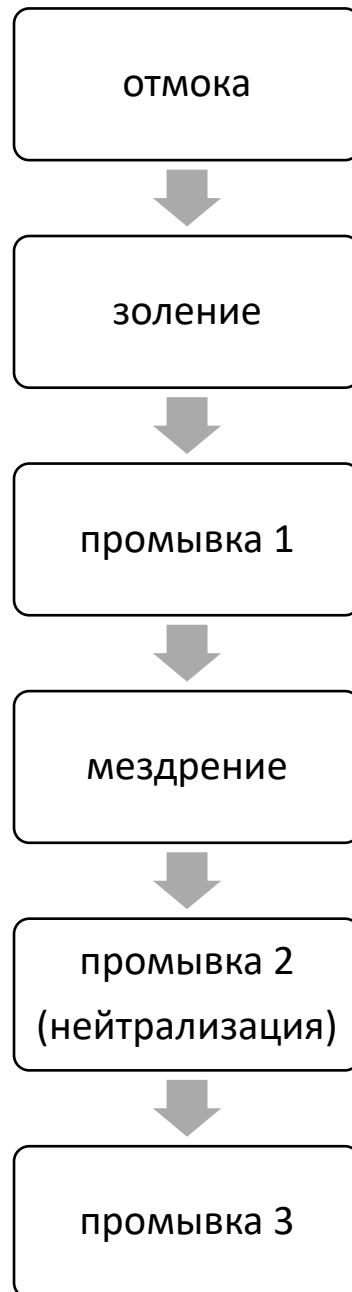


Рисунок 4.1. Технологическая схема обработки шкур КРС

Таким образом, анализ совокупности результатов экспериментальных исследований позволил определить оптимальные режимы проведения подготовительных процессов. Методика разработанной технологии представлена в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Параметры подготовительных процессов

Процесс	Ж.К.	t, °C	Продолжительность процесса, час	Расход хим. материалов, %	Режим работы
Промывка	1,2	24	0,5	Na ₂ CO ₃ – 0.2%	30 мин. вращение
Слив					
Отмока	1,5	28	16	Na ₂ CO ₃ – 0.4% ПАВ – 0,3%	10 мин. Вращения, 1 час покой
Золение	1,2	22	10-12	Католит – 40,0% NaCl – 1,0% Na ₂ S – 1,0%	На отмоченные и промытые шкуры заливается 120% воды и добавляется 1,0% NaCl. Через 5-10 минут добавляется 40,0% католита и 1% Na ₂ S.
Слив					
Промывка 1		22	30 минут		Вода проточная Слив жидкости
Мездрение					
Промывка 2 (нейтрализация)	3	22	4 – 6	H ₂ SO ₄ – 0,8%	В воду добавляют сначала 0,3% кислоты 30 минут вращают и добавляют 0,5 % кислоты. Разбавление кислот водой в соотношении 1:10
Промывка 3		22	15 мин		Вода проточная Слив жидкости

Разработанная малореагентная технология (ПРИЛОЖЕНИЕ А, В), основанная на использовании электроактивированных растворов, была испытана в производственных условиях на кожевенном заводе АО «Русская кожа» г. Рязань при изготовлении кож для верха обуви типа Наппа, о чем свидетельствуют акты опытно-промышленной проверки (ПРИЛОЖЕНИЕ Б, Г).

Результаты сравнительного анализа опытных кож и кож, изготовленных по технологии золения, принятой на заводе, представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Результаты химического анализа и физико-механических испытаний краста

Показатель	ГОСТ 939-2021	СТО 36529386-002-2010	Опытный кожевенный полуфабрикат (краст)
Температура сваривания хромированного полуфабриката, °С	Не менее 100	Не менее 107	122
Массовая доля оксида хрома, %	Не менее 3,5	Не менее 3,5	5,4
рН хлоркалиевой вытяжки, ед. рН	Не менее 3,5	3,2-4,0	3,65
Массовая доля свободного формальдегида, мг/кг	Не более 75	Не более 75	13,2
Массовая доля экстрагируемого хрома (VI) в коже, мг/кг	Не более 3,0	Не более 3,0	0
Предел прочности при растяжении, 10 МПа	Не менее 1,3	Не нормируется	1,4
Удлинение при напряжении 10 МПа, %	25-55	Не нормируется	52,0

Полуфабрикат, выработанный по новой методике с использованием католита, по органолептической оценке, характеризуется хорошей наполненностью и плотностью по всем топографическим участкам, с достаточной мягкостью и упругостью.

Показатели физико-механических испытаний и химического анализа, полученного полуфабриката в виде краста соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к качеству кож для верха обуви, аналогичного типа, выпускаемых на заводе (СТО 36529386-002-2010 «Кожа для верха обуви») и ГОСТу 939-2021.

Таким образом, результаты опытно-промышленной проверки, проведенной на АО «Русская кожа», показали, что разработанная методика проведения отмочно-зольных процессов с исключением гидроксида кальция и сокращением сульфида натрия позволяет вырабатывать кожи, по своим свойствам не уступающие требованиям ТУ.

Разработанная методика (ПРИЛОЖЕНИЕ В) рекомендована производственной комиссией АО «Русская кожа» к широкой производственной проверке (ПРИЛОЖЕНИЕ Г).

Разработанная методика «Способ зольения кожевенного сырья» зарегистрирована в качестве объекта интеллектуальной собственности (ноу-хау) (распоряжение ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» № 878 от 25.10.2023 г.).

4.2. Влияние разработанной ресурсосберегающей технологии на экологические характеристики кожевенного производства

Основой технологии кожевенного производства является обработка шкур в водных растворах химических материалов с высокими концентрациями. Технологические решения, несмотря на многолетний опыт не претерпели существенных изменений и характеризуются большим расходом воды, утилизацией значительных объемов отходов и необходимостью очистки сточных вод.

Ежегодно в России перерабатывается около 19 млн. м² кожевенного сырья. Количество твердых отходов составляет 30-50% от массы перерабатываемого сырья. Также, актуальной проблемой в данной отрасли является большое потребление воды. Общий сброс сточных вод кожевенных заводов составляет 2% от общего количества промышленных стоков и достигает 50-60 млн. м³ в год [2].

Проблема сточных вод приобретает в последние годы исключительно важное значение. Вследствие того, что на долю подготовительных процессов кожевенного производства приходится наибольшая часть загрязнений сточных вод, в значительной мере изменился подход к оценке различных методов проведения подготовительных процессов кожевенного сырья.

Состав сточных вод колеблется по всем показателям и зависит от вида сырья, метода его консервирования, методик проведения технологических операций и используемых химических веществ. Так при производстве кож используют хлориды, сульфиды, сульфаты, гидроксид кальция, поверхностно активные вещества, продукты распада белков, соединения хрома (III), растительные и синтетические дубители, красители и жировые вещества.

Стоки кожевенного производства после отмочно-зольных процессов, считаются наиболее загрязненными, так как имеют высокое содержание рН, содержат грязь, кровь, белки, взвешенные вещества, хлориды, гидроксид кальция и сульфиды.

Для оценки состояния производственных стоков используют следующие показатели: химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК₅), содержание взвешенных веществ, содержание хлоридов, сульфидов и гидроксида кальция. Именно на эти стоки приходится до 75% БПК.

Наибольшее распространение во всем мире получило золение-обезволашивание кожевенного сырья сульфидно-известковым методом, при котором в сточные воды переходят сульфид натрия, гидроксид кальция, сероводород и продукты распада белков.

Используемые в традиционной технологии эти химических материалов затрудняет очистку сточных вод после золения и загрязняют окружающую среду. Выпадающий в осадок гидроксид кальция значительно увеличивает количество нерастворенных веществ, а сульфиды уменьшают содержание кислорода в сточных водах, что приводит к замедлению биологических процессов [9].

В рабочих растворах и отработанных стоках щелочного характера сульфиды присутствуют в неактивном состоянии. Однако при значениях рН менее 9,5 даже при низких концентрациях из таких стоков выделяется сероводород, характеризующийся неприятным запахом и высокой

токсичностью. Под действием анаэробных бактерий в системах очистки сточных вод может образовываться сероводород. Эти бактерии способны восстанавливать сульфаты до сероводорода, увеличивая его концентрацию в стоках [2].

Поэтому многочисленные исследования, проведенные в ряде стран, показали целесообразность замены классического сульфидно-известкового метода зольнения более прогрессивными методами обработки.

На кафедре технологии кожи и меха, разработанная ресурсосберегающая технология с использованием электроактивированных растворов в подготовительных процессах кожевенного производства, позволит исключить содержание гидроксида кальция и сократить содержание сульфида натрия в сточных водах [136-138].

В таблице 4.3 представлена сравнительная характеристика локальных сточных вод после зольнения по традиционной технологии и после обработки в растворе католита.

Таблица 4.3. Сравнительная характеристика локальных стоков

Показатели	Технологии	
	Традиционная	С использованием католита
рН, ед	12,2	11,57
ХПК, мг/л	32566	14940
БПК, мг/л	7550	7250
Содержание, мг/л		
- взвешенные вещества	27103	18130
- сульфиды	6140	83,9
- гидроксид кальция	12500	-

Анализ полученных результатов показал существенное снижение основных загрязняющих веществ (гидроксида кальция и сульфида натрия) при

золении-обезволашивании католитом по сравнению с сульфидно-известковым обезволашиванием.

Сточные воды кожевенных предприятий представляют собой сложные многокомпонентные системы, оценивать которые целесообразно по обобщенным показателям ХПК и БПК. Предлагаемая технология золения с использованием католита позволяет снизить значения ХПК отработанных растворов примерно на 45-50% по сравнению с сульфидно-известковой технологией. Исключение из процесса золения гидроксида кальция обеспечивает снижение содержания взвешенных веществ на 60-70%.

Проведенный анализ отработанных растворов после золения показал, что основное преимущество разрабатываемой технологии с позиции экологии заключается в отсутствии в отработанных растворах гидроксида кальция и минимальном содержании сульфидов (83,9 мг/л), что существенным образом скажется на снижении затрат при очистке общих стоков.

Также малое количество сульфидов в голье и отработанном растворе позволит более рационально и безопасно перерабатывать побочные продукты в виде мездры, спилка и силковой обрезки.

Разработанная ресурсосберегающая технология отмочно-зольных процессов кожевенного производства с использованием электрохимически активированных водных растворов, позволяет сократить производственный цикл обработки кожевенного сырья, снизить уровень техногенного воздействия на окружающую среду при одновременном улучшении качественных параметров голья, полуфабриката и готовой кожи [9].

4.3. Расчет экономической эффективности внедрения новой технологии с применением электроактивированных растворов в производстве кож для верха обуви из КРС

Кожевенная промышленность традиционно играет важную роль в экономике страны, обеспечивая ассортиментом кожи, а также продуктами переработки белковых отходов большое количество отраслей, производящих широкий спектр предметов потребления и продукции промышленного назначения.

От уровня развития кожевенной отрасли, качества и ассортимента продукции, ее цены зависит эффективность всех звеньев товарно-сырьевой цепочки: животноводство - химическая промышленность - кожевенная промышленность - обувная промышленность.

Поэтому на кожевенных заводах стараются применять новые технологии обработки, позволяющие снизить потребление энергетических и материальных ресурсов, заменить более опасные материалы на менее опасные, что снижает уровни загрязнения окружающей среды при ликвидации отходов и выбросов [139].

Для определения того, является ли эффективным внедрение разрабатываемой технологии с использованием электрохимически активированных растворов была рассчитана экономическая эффективность.

При расчете экономической эффективности новую методику сравнивали со стандартной методикой кожевенного завода. Расчет ведется на сырье яловки средней. Норма расхода сырья составляет 640 кг на 100 м² [9].

Таблица 4.4. Нормы расхода и стоимость материалов на выработку на 100 м² сырья

Наименование материалов	Расход материалов, кг		Норма расхода материалов, кг (л)		Цена за ед.к г, руб.	Стоимость материалов, руб	
	Технология кож. завода	Новая технология	Технология кож. завода	Новая технология		Технология кож. завода	Новая технология
Гидроксид кальция	4,6	-	4,6	-	60	1230	-
Сульфид натрия	3,2	1	3,2	1	55	1623	384
Хлорид натрия	-	1	-	1	10	-	64
Катодит	-	40		40	5	-	5
Итого						2853	453

Таким образом, экономический эффект от внедрения разработанной технологии составит 2400 руб. на 100 м² кож. Годовой экономический эффект на мощность предприятия 100 млн. дм² в год составит 24 млн. руб.

Для реализации схемы обработки потребуется установить на заводе установку для получения электроактивированных растворов. Для обработки 100 млн. дм² в год понадобится 2 установки по 2,4 млн. руб., производительность 1000 л катодита в час, срок окупаемости которых составит 6 месяцев.

Внедрение использования электрохимически активированных водных растворов позволит добиться наиболее рациональной технологии производства кож, которая при минимальных затратах времени на обработку материалов, в сочетании с сокращением времени проведения жидкостных обработок, позволит добиться максимального результата по улучшению потребительских и эксплуатационных свойств готового изделия. Данный способ проведения отмочно-зольных процессов способствует их сокращению на 8-10 часов и позволит получить полуфабрикат с улучшенными технологическими и функциональными свойствами.

Использование данной технологии производства кож не нарушает традиционную последовательность процессов и применима на большинстве предприятий кожевенной отрасли.

Экономичность получаемых активированных растворов во многих случаях достигается за счет использования в процессе электролиза доступных и дешевых реагентов – соли и воды, а также за счет отсутствия необходимости в доставке, хранении и обеспечении безопасности при использовании различных опасных реагентов, т.к. использование специальных электрохимических установок позволяет получать и подавать к месту применения традиционно опасные реагенты безопасным способом в любом месте, в любое время, в любом необходимом количестве.

Электрохимический синтез химических реагентов на месте применения намного дешевле (суммарно) применения покупных химических реагентов, так как в их производство входят затраты на упаковку, перевозку, хранение, приготовление. Использование установки для электрохимической обработки водных растворов позволит существенно сократить расход химических реагентов при проведении технологических процессов, а также получать и подавать в технологическое оборудование растворы в автоматическом режиме в необходимом количестве.

ВЫВОДЫ ПО ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ

1. В результате производственных испытаний на предприятии АО «Русская кожа» установлено, что, по органолептической оценке, полуфабрикат, выработанный по новой методике с использованием католита обладает хорошей наполненностью и плотностью по всем топографическим участкам, достаточной мягкостью и упругостью.

2. Разработанная ресурсосберегающая технология производства кож для верха обуви с использованием электроактивированных водных растворов позволяет:

- снизить расход сульфида натрия до 50 %;
- исключить гидроксид кальция;
- исключить возможность выделения сероводорода в отмочно-зольном цехе;
- снизить содержание сульфидов в конце зольения с 4 - 5 г/л до 84 мг/л;
- снизить значения ХПК отработанных растворов примерно на 45-50%;
- снизить содержание взвешенных веществ на 60-70%;
- сократить длительность обработки на 6-8 часов;
- получить кожевенный полуфабрикат, с температурой сваривания 112°C.

3. Показано, что годовой экономический эффект предприятия мощностью 100 млн. дм² в год составит 24 млн. руб. Реализация ресурсосберегающей технологии потребует закупки двух установок для получения электроактивированных растворов, которые позволяют получать и подавать в технологическое оборудование растворы в автоматическом режиме в необходимом количестве, срок окупаемости которых составит 6 месяцев.

4. Разработанная методика «Способ зольения кожевенного сырья», зарегистрирована в качестве объекта интеллектуальной собственности (ноу-хау).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе проведенного анализа патентных источников, научно-технической литературы и нормативно-технической документации показана перспективность применения электроактивированных водных растворов, позволяющая сократить расход гидроксида кальция, сульфида натрия и улучшить экологию кожевенного производства.

2. Исследованы технологические режимы получения анолита и католита путем электрохимической активации водных растворов солей с требуемыми свойствами для использования в технологических процессах кожевенного производства.

3. Установлено, что увеличение силы тока и концентрации хлорида натрия в растворе приводит к снижению значения рН анолита и увеличению концентрации активного хлора, а у католита – к увеличению рН и щелочности раствора. Эти изменения достаточно корректно описываются уравнениями, что может быть использовано для приготовления растворов с требуемыми характеристиками.

4. Установлено, что использование анолита в процессе отмоки кожевенного сырья позволяет обеспечить качественное проведение процесса, достичь требуемой степени обводненности при сокращении длительности обработки на 10-12 часов, предохраняя сырье от бактериального повреждения без использования дефицитных и небезопасных биоцидов.

5. Показано, что зольение с использованием католита обеспечивает высокую степень разделения структуры дермы как на макро-, так и на микроуровнях, сохраняя при этом в целом природную структуру волокон.

6. Установлена эффективность использования серной кислоты в процессе нейтрализации голья перед пикелеванием в количестве 0,8% от массы голья.

7. Установлено, что разработанная технология подготовительных процессов производства кож из шкур крупного рогатого скота (КРС) с применением электроактивированных растворов позволяет: исключить гидроксид кальция, исключить сульфат аммония, сократить расход сульфида натрия до 50%, сократить длительность зольения на 6-8 часов, снизить значения ХПК отработанных растворов на 45-50%, снизить содержание взвешенных веществ на 60-70%, снизить содержание сульфидов в конце зольения с 4 - 5 г/л до 84 мг/л; снизить возможности выделения сероводорода в отмочно-зольном цехе, снизить затраты на очистку отмочно-зольных стоков, снизить содержание хрома в отработанном дубильном растворе, получить кожевенный полуфабрикат, с температурой сваривания 122 °С.

8. Ресурсосберегающая технология зольения с использованием электроактивированных растворов католита апробирована на ведущем предприятии АО «Русская кожа» (г. Рязань), результаты апробации подтверждают эффективность предложенных решений, методика рекомендована к широкой производственной проверке.

9. Предложенная технология применима в действующих технологических линиях кожевенного производства. Для ее реализации потребуются установки, позволяющие получать электроактивированные растворы в необходимом количестве.

10. Технология с использованием электроактивированных водных растворов создает все предпосылки для реализации экологически чистого кожевенного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Страхов И.П., Шестакова И.С., Куциди Д.А. Химия и технология кожи и меха. — М., «Легкая индустрия», 1979, 504 с, ил.
2. ИТС 40-2021. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Дубление, крашение, выделка шкур и кожи.
3. Кондауров, Б.П. Сточные воды кожевенного предприятия: проблемы и решения / Б.П. Кондауров, А.А. Захарова, В.И. Александров, Л.Т. Базшиева, В.С. Салтыкова. - М.: МГУДТ, 2011. - 285 с.
4. Павлова, М.С. Экологический аспект химической технологии кожи. - М.: МГАЛП, 1997. - 191 с.
5. Чиркова, Н. А., Сороковая М. А. Экологические проблемы в кожевенном производстве и пути их решения // Проектная культура и качество жизни. – 2018. – № 12(12). – С. 77-82. – EDN UAEYIG.
6. Чурсин В. И. Технологические и экологические аспекты кожевенного производства / В. И. Чурсин // Современные задачи инженерных наук: сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума, Москва, 11–12 октября 2017 года. Том 1. – Москва: Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, 2017. – С. 25-29. – EDN ZTJIT.
7. Чурсин В.И. Применение релаксационной спектроскопии при оценке технологических процессов и качества продукции в производстве кожи и меха. М.: МГУДТ. –2016. – 168 с.
8. Чурсин В.И. Оптимизация технологических процессов производства кожи по упруго-пластическим характеристикам //Сборник материалов докладов в международной научно-практической конференции «Моделирование в технике и экономике» 23-24 марта 2016 г. – Витебск. ВГТУ, 2016. – С.192-194.

9. Илькович В. П. Разработка и применение многокомпонентных композиций для обезжиривания кожевенного сырья: Дис... канд. техн. наук. – М.: МГУДТ, 2012. 20 с.
10. Маллашахбанов Ш.А. Совершенствование технологии подготовительных процессов кожевенного производства с использованием химических материалов целевого назначения: Дис... канд. техн. наук. –М.: МГУДТ, 2005. - 24 с.
11. Думнов В.С. Проблемы интенсификации технологических процессов в производстве кожи и меха// Кожевенная промышленность. Обзорная информация. – М. – 1991. – вып. 1. – 34 с.
12. Кошелева О.Э. Влияние пероксида водорода на некоторые свойства дермы при окислительном обезволашивании-золении //Кожевенно-обувная промышленность. – М. – 1985. – № 5. – С. 40-42.
13. Миронова Т.Ф. Применение щелочной протеазы протосубтилина Г10Х для обезволашивания шкур//Кожевенно-обувная промышленность. – М. – 1986. - № 7. – С. 35– 37.
14. Бобкова Е.В., Куциди Д.А. Влияние диметиламина на кератолиз волоса в процессе обезволашивания-золения//Кожевенно-обувная промышленность. – М. – 1984. – № 2. – С. 39 – 41.
15. Smidek J. Heidemann E. Entwicklung von sulfidfreien und Sulfidarmen Enthaarungen//Das Leder. – 1987. – № 3. – S. 48 – 56.
16. Кочетова С.П., Зыкова Н.В., Шименович Б.С., Макаров-Землянский ЯЛ. Применение пероксидно-кислых систем в преддубильных процессах. — Кожевенно-обувная промышленность. - М., 2002, № 1, стр. 40-43.
17. О'Флаэрти Ф., Родди В.Т., Лоллэр Р.М. Химия и технология кожи. Том 1. -М., 1960,528 с.
18. Балберова Н. А., Михайлов А. Н. и др. Справочник кожевника (технология) - М., Легпромбытиздат, 1986. -272 с, ил.

19. Павлов С.А., Шестакова И.С., Касьянова А.А. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха. Изд. 2-е, пер. и доп. Учебник для студентов вузов легкой промышленности. - М.: «Легкая индустрия», 1976, 528 с.
20. Левенко П.И. Химия и технология отмочно-зольных процессов. М., Легкая индустрия, 1976, 200 с.
21. Чурсин В.И. Теоретические основы и практика новых нетрадиционных технологий кожевенного производства: автореферат дис. ... доктора технических наук. - М., 1999. – 50 с.
22. Баблюян О.О. Модификация коллагена, создание и освоение новых технологических процессов его переработки. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. - М., МТИЛП, 1984, 358 с.
23. Бурмистров А. Г., Ибара Поль, Чурсин В. И., Илюхина О. А. Исследование деформационных характеристик дермы на отдельных стадиях кожевенного производства. Сообщение 2. Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. - М., 1992, № 5 - 6, С. 31-35.
24. Леонов В. П. Ускоренный метод отмоки и золениа кожевенного сырья. — Кожевенно-обувная промышленность. - М., 1961, № 6, с. 28 –33.
25. Куциди Д.А. Предупреждение и устранение дефектов кож. - М, Легпромбытиздат, 1990, 144 с, ил.
26. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы ее переработки. -М., Легкая индустрия. 1971, 525 с.
27. Бурмистров А. Г., Ибара Поль, Чурсин В. И., Илюхина О. А. Исследование деформационных характеристик дермы на отдельных стадиях кожевенного производства. Сообщение 1. Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. - М., 1992, № 3-4, с. 40-43.
28. Маркова Т.А. Разработка бессульфидной и безызвестковой технологии подготовительных процессов производства хромовых кож для

верха обуви: автореферат диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : - М, 1991. - 26 с.

29. Чурсин В.И. Теоретические основы и практика новых нетрадиционных технологий кожевенного производства: автореферат дис. ... доктора технических наук. - М., 1999. – 50 с.

30. Чурсин В.И. Влияние кислот ароматического ряда на структуру и свойства дермы. - Кожевенно-обувная промышленность. - М.,1991, № 1, с. 27-28.

31. Чурсин В.И., Илюхина О.А. Влияние режимов обработки на деформационные свойства дермы. - Кожевенно-обувная промышленность. — М., 1995, №7, с. 30-34.

32. Чурсин В.И. Нетрадиционная технология кожевенного производства и новые химические материалы. Сборник докладов. — Международный симпозиум «Химия-кожа», 16-18 марта 1993 г., г. Рязань. — М, 1993, с. 13-23.

33. Левенко П.И. Химия и технология отмочно-зольных процессов. М., Легкая индустрия, 1976. - 200 с.

34. Чурсин В. И., Бурмистров А. Г. Проблемы отдушистости: технология производства и методы контроля. — Кожевенно-обувная промышленность. - М., 2001, №2, с. 31-35

35. Шапкарина Н.П., Чурсин В.И. Новая технология производства кож для верха модельной и детской обуви. — Кожевенно-обувная промышленность. - М., 2000, № 3, стр. 23-25.

36. Rosenbuch K. Neuere Erfahrungen bei der Oxydative Enthaarung. — Das Leder. 1965, №10.

37. William N. Manner, Robert L. Dudley, Andrew G. Gehring. Rapid oxidative unhairing with alkaline hydrogen peroxide. JALCA 2003, Vol. 98, №9 pp. 351-358.

38. Morera J.M., Bartoli E., Borrás M.D. Study on an unhairing process with hydrogen peroxide and amines. JALCA. 1999, Vol. 94, № 8, pp 1-11.
39. Morera J.M., Bartoli E., Borrás M.D., Gongora S. Influence of the unhairing process on the mechanical characteristics of leather. JALCA, 2000, Vol. 95, №1, pp 293-300.
40. Sharpouse H. Development of a technology for no-soak liming of salted hides and for minimal chrome tanning. JALCA, 1979, № 7.
41. Thoretensen T.C. Dobost C. Studies on chemical unhairing systems. - JALCA, 1985, Vol. 80, № 2, p.47-55.
42. Gehring A. G., Bailey D. G., DiMaio G. L., Crowther J. Improved hide quality and rapid unhairing. JALCA, 2002, Vol. 97, № 9, pp. 339-348.
43. Осипов А.В. Применение окислительного обезволашивания в производстве кож хромового дубления для верха обуви: Дисс. канд. тех. наук. М.: МТИЛП, 1983.- 122 с.
44. Шпак Н.В. Разработка совмещенных жидкостных процессов в производстве кож для верха обуви на базе окислительного обезволашивания: Дисс. канд. тех. наук. М.: МТИЛП, 1989. – 163 с.
45. Миронов Ф.В., Горбатов С.В., Крикунова О.А. Основные направления малоотходной технологии кож для верха обуви. - Кожевенная промышленность. Обзорная информация. — М., 1986, № 3.
46. Осипов А.В., Стешов Г.И., Старовойтова Г.Н. Куциди Д.А. Использование хлор содержащих окислителей для обезволашивания кож хромового дубления. - Кожевенно-обувная промышленность. — М., 1981, № 6, стр. 46-48.
47. Шестакова И.С., Моисеева Л.В., Миронова Т.Ф. Ферменты в кожевенном и меховом производстве. - М., Лепромбытиздат, 1990, 128 с, ил.
48. Цурикова Н.В., Нефедова Л.А., Костылева Е.В. Получение активного штамма *Bacillus licheniformis* - продукта термостабильной α -

амилазы// Прикладная биохимия и микробиология. – 2002. – Т.38. – №5. – С.502-508.

49. Чурсин В.И. Шапкарина Н.П., Маллашахбанов Ш.А., Цурикова Н.В. Обезволашивание кожевенного сырья с использованием ферментного препарата Протолихетерм//Сборник научно-исследовательских работ ЦНИИКП. М., 2003. С.15-18.

50. Потушинская Е. В. Разработка технологии обезволашивания кожевенного сырья с использованием иммобилизованных ферментных препаратов: автореферат дис. ... кандидата технических наук: - Москва, 2012. - 24 с.

51. Маллашахбанов Ш.А., Чурсин В.И. Интенсификация подготовительных процессов кожевенного производства с использованием целевых вспомогательных материалов//Сборник научно-исследовательских работ ЦНИИКП. М., 2004. – С. 36 – 41.

52. Шапкарина Н.П., Чурсин В.И. УЗ активация в жидкостных процессах. — Кожевенно-обувная промышленность. — М., 2002, № 3, с. 32-34.

53. Аманов Т.Ю., Расулова М.К. Ускорение процесса отмоки кожсырья. — Кожевенно-обувная промышленность. — М., 2002, № 4, с. 33.

54. Белешка К., Вaleyка В, Тричис В. Применение вакуума для обезволашивания шкур Тезисы докладов II международной конференции. — Киев, 2005, 79 с.

55. Чурсин В.И. Ультразвуковая активация жидкостных процессов кожевенного производства// Тез. докл. междун. науч-техн. конф. «Актуальные проблемы науки, техники и экономики легкой промышленности» 19-21 апреля 2000. М.: МГУДТ, 2000.

56. Рахматуллина Г.Р. Научно-технологические основы покрывного крашения кож с применением неравновесной низкотемпературной плазмы: автореферат дис. ... доктора технических наук: - Казань, 2010. - 35 с.

57. Раднаева, В.Д. Теоретические и практические основы интенсификации технологических процессов кожевенного производства: автореферат дис. ... доктора технических наук: - Улан-Удэ, 2017. - 32 с.

58. Мухаметшин А.М. Разработка технологии отмочно-зольных и дубильных процессов в производстве хромовых кож с применением неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления: автореферат дис. ... на соискание ученой степени кандидата технических наук: - Казань, 2007. - 24 с.

59. Низамова Д.К. Разработка технологий выделки кож из шкур лососевых рыб с применением неравновесной низкотемпературной плазмы: автореферат дис ... кандидата технических наук: - Казань, 2007. - 24 с.

60. Бахир В. М. Электрохимическая активация: ключ к экологически чистым технологиям водоподготовки // Журнал водоснабжения и канализации. – 2012 – Вып. 1–2. – С. 89-104.

61. Прилуцкий, В.И. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия / В.И. Прилуцкий, В.М. Бахир – М.; ВНИИИМТ, 1997. – 228 с.

62. Бахир В.М. История и сущность / Бахир В.М - Текст: электронный // "МИС-РТ"-1998 Сборник № 2-1 - URL: <https://ikar.udm.ru/files/pdf/sb2-1.pdf> (дата обращения: 05.12.2022).

63. Технологии по применению электроактивированных растворов (ЭАР): "МИС-РТ"-2004 Сборник № 34-3: электронный журнал. - URL: <https://ikar.udm.ru/sb/sb34-3.htm> (дата обращения: 05.12.2022). - Текст : электронный.

64. Бахир В.М. Электрохимическая активация: изобретения, техника, технология – М., 2014 - 511 с.; - ил. ISBN 978-5-9904688-3-2. ECA_Book_2014_RUS, PDF <https://cloud.mail.ru/public/3ZNM/2gRG29kRL>.

65. Институт электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира: [сайт]. - URL: – <http://www.vbinstitute.ru/theory/> (дата обращения: 05.12.2022).- Текст : электронный.

66. Институт электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира: [сайт]. - URL: – <https://bakhir.ru/publications/19/> (дата обращения: 08.12.2022).- Текст : электронный.

67. Мартынова О.В. Математическое описание процесса электрохимической активации молока // Материалы III Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии и оборудование для пищевой промышленности (приоритеты развития)». Воронеж, 2009. Т. 1. С. 273-275.

68. Ильина Н.М. Влияние электрохимической активации на свойства белков плазмы крови / Н.М. Ильина, Л.В. Спивакова, А.И. Бывальцев, Н.Н. Смагина, А.В. Николайчик // Известия вузов. Пищевая технология, 2003. № 5-6. С. 41 – 43.

69. Титов С.А. Ультразвуковые исследования мясного фарша с добавлением электрохимически активированной плазмы крови / С.А. Титов, А.С. Пешков, А.А. Хвостов // Материалы III Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии и оборудование для пищевой промышленности (приоритеты развития)». Воронеж, 2009. Т. 1. С. 165-168.

70. Богачев С.Н. Патент на полезную модель №2008104443/03, 05.02.2008 «Способ приготовления бетонной смеси» Богачёв С.Н., Богачёв К.Н., Стецк В.Б., Стахов Б.Г.

71. Бахир В.М. Дезинфекция: проблемы и решения / В.М. Бахир, Б.И. Леонов, В.И. Прилуцкий, Н.Ю. Шомовская // Вестник новых медицинских технологий. 2003. № 4. С. 78-80 13. Закомырдин А.А. Экологически безопасные электрохимически активированные дезинфицирующие растворы // Ветеринария, 2002. № 2. С. 12-14.

72. Паничева С.А. Новые технологии дезинфекции и стерилизации сложных изделий медицинского назначения. М.: ВНИИИМТ, 1998. 122 с.
73. 15. Каврук Л.С. Применение анолита АНК при кишечной инфекции / Л.С. Каврук, Е.А. Зиборова // Ветеринарный консультант, 2002. № 23. С. 6.
74. Hanaoka K. The mechanism of the enhanced antioxidant effects against superoxide anion radicals of reduced water produced by electrolysis / К. Hanaoka, D. Sun, R. Lawrence, Y. Kamitani, G. Fernandes // Biophys. Chem., 2004. V. 107(1). P. 71-82.
75. Kim Mi-Ja. Preservative effect of electrolyzed reduced water on pancreatic β -Cell mass in diabetic db/db mice / Mi-Ja Kim, Kyung Hee Jung, Yoon Kyung Uhm, Kang-Hyun Leem, Hye Kyung Kim // Biological & Pharmaceutical Bulletin, 2007. V. 30(2). P. 234-236.
76. Собашко Ю.А. Совершенствование режимов обработки льняной ровницы в ЭХА растворах при подготовке ее к прядению/ Ю.А. Собашко // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2016): сб. материалов XIX Междунар. науч.-практ. форума. Издательство: Иваново: ИВГПУ, 2016, - Ч. 2. - 164 с. - С. 92 – 94.
77. Собашко Ю.А. Обоснование режимов обработки льняной ровницы в католите для подготовки ее к прядению. / Собашко Ю.А. НТК «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ-2015).
78. Ликумович А.Г., Кирпичников П.А., Серобян А.К., Владимирова Л.Л., Тарарина Н.В., Сайфуллина Ф.У., Юнусова Р.Р., Рахимов Н.С., Бахир В.М., Спектор Л.Е. Способ обработки натурального меха. Авторское свидетельство СССР, № 1102306, 1982 г.
79. Ликумович А.Г., Кирпичников П.А., Серобян А.К., Сайфуллина Ф.У., Бахир В.М., Спектор Л.Е., Тарарина Н.В., Владимирова Л.Л., Халитов

Р.Х., Рахимов Н.С. Способ облагораживания волосяного покрова меховых шкур. Авторское свидетельство СССР, № 1437400, 1982 г.

80. Ликумович А.Г., Кирпичников П.А., Серобян А.К., Сайфуллина Ф.У., Тарарина Н.В., Владимирова Л.Л., Николаева Р.К., Юнусова Р.Р., Партнов И.Л., Рахимов Н.С., Бахир В.М., Спектор Л.Е. Способ выделки меховых шкур. Авторское свидетельство СССР, № 1437401, 1982 г.

81. Одновременная мойка и дезинфекция шерсти овец в процессе ее первичной обработки / Г. А. Джабарова, Д. Г. Мусиев, Р. М. Абдурагимова, Ш. А. Гунашев //МОЛОДЫЕ УЧЕНЫЕ В РЕШЕНИИ актуальных проблем науки : Материалы V международной научно-практической конференции / совет молодых ученых и специалистов при главе республики северная Осетия-алания, министерство рсо-алания по делам молодежи, физической культуры и спорта. – Владикавказ: Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, 2014. – С. 232-235. – EDN TVUYJV.

82. A. Danylkovych O. Korotych O. Romaniuk Regeneration of Raw Hide Water Balance by Electrochemically Activated Water. Vol. 115 No. 10 (2020): Journal of the American Leather Chemists Association JALCA doi: <https://doi.org/10.34314/jalca.v115i10.4173>.

83. Институт электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира: [сайт]. - URL: – <https://vb institute.ru/equipment/stel/> (дата обращения: 10.12.2022).- Текст : электронный.

84. Паспорт и руководство по эксплуатации. АКВАТРОН-15-250, установка для электрохимического синтеза электрохимически активированных анолита и католита из пресной воды и растворов различных электролитов, 2017. 18 с.

85. Патент № 2088693 Россия МПК: C25B9/00 Электролизеры или узлы электролизеров: конструктивные элементы электролизеров; узлы конструктивных элементов/ Бахир Витольд Михайлович, Задорожний Юрий

Георгиевич, заявитель и патентообладатель Бахир Витольд Михайлович, Задорожний Юрий Георгиевич, заявл. 02.09.1996.

86. Патент № 2270885 России с25b1/46, с02f1/46 Установка для получения продуктов анодного окисления раствора хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов/ Бахир Витольд Михайлович, Задорожний Юрий Георгиевич, заявл.01.10.2004.

87. Институт электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира» –<https://vbinstitute.ru/equipment/aquachlor/>.

88. Бахир, В. М. Дезинфекция питьевой воды: проблемы и решения / В. М. Бахир // Питьевая вода. – 2008. – № 6. – С. 2-8. – EDN JVKMSJ.

89. ГОСТ 28425-90 Сырье кожевенное. Технические условия/ [Текст]. — М.: Межгосударственный стандарт, 1991. – 18 с.

90. ГОСТ 2874-82 Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством / [Текст]. — М.: Государственный стандарт, 1982. – 8 с.

91. ГОСТ 13830-91 Соль поваренная пищевая. Общие технические условия / [Текст]. — М.: Государственный стандарт, 1993. – 14 с.

92. Пименова, Е.В. Химические методы анализа в мониторинге водных объектов [Текст]: / Е.В. Пименова; М-во с.-х. РФ, ФГБОУ ВПО Пермская ГСХА. – Пермь: Изд-во ФГБОУ ВПО Пермская ГСХА, 2011.- 138 с.

93. Брук Л. Г., Егорова Е. В., Киричек И. Д., Кононова Г. Н., Сафонов В. В., Цыганков В. Н., Чабан Н. Г., Шварц А. Л., Устюгов А. В., Путин А., Ю. Основы химической технологии. Лабораторный практикум. Учебное пособие. - М.: ИПЦ МИТХТ им М.В. Ломоносова, 2013.- 18Х с.

94. Данилкович А.Г., Чурсин В.И. Аналитический контроль в производстве кожи и меха: лабораторный практикум: учебное пособие. М.: НИЦ ИНФРА-М, 2016. - 175 с.

95. Головтеева А.А., Куциди Д.А., Санкин Л.В. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха. М: «Легпромиздат, 1987. – 312 с.

96. Зиматкин, С. М. Гистология [Электронный ресурс]: учебное пособие / С. М. Зиматкин. — Электрон. текстовые данные. — Минск: Республиканский институт профессионального образования (РИПО), 2014. — 348 с. — 978-985-503-352-4.
97. Чурсин В.И. Структурная модификация белков: методические указания / Сост. Чурсин В.И. — М.: ИИЦ МГУДТ, 2013. — 35 с.
98. ГОСТ 13104-77 Сырье кожевенное. Методы определения усола и массы нетто/ [Текст]. — М.: Межгосударственный стандарт, 1978. — 5 с.
99. ГОСТ 938.25-73 Кожа. Метод определения температуры сваривания / [Текст]. — М.: Межгосударственный стандарт, 1975. — 5 с.
100. ГОСТ 938.3-77 Кожа. Метод определения содержания окиси хрома сваривания / [Текст]. — М.: Межгосударственный стандарт, 1978. — 3 с.
101. ГОСТ 938.5-68 Кожа. Метод определения содержания веществ, экстрагируемых органическими растворителями / [Текст]. — М.: Межгосударственный стандарт, 1968. — 5 с.
102. ГОСТ 938.8-69 Кожа. Метод определения величины рН хлоркалевой вытяжки / [Текст]. — М.: Межгосударственный стандарт, 1970. — 2 с.
103. ГОСТ 938.11-69 Кожа. Метод испытания на растяжение / [Текст]. — М.: Межгосударственный стандарт, 1970. — 9 с.
104. Бурмистров А.Г. Устройство для определения релаксационных свойств кожи и подобных ей гибких материалов. Патент RU № 2210753, G01N³/00, 06.12.2001. бюл. №23,2.08.2003.
105. Бурмистров А.Г., Кочеров А.В. Компьютерный комплекс “RELAX” для оценки качества материалов на основе анализа процессов релаксации // Кожевенно-обувная промышленность. — 1998. — №1. — С.17-19.
106. Евтеева Н.Г., Егендурдыева Л.Т., Дормидонтова О.В. Исследование режимов электрохимической активации на свойства растворов карбоната натрия. Сборник тезисов докладов 71-ой Внутривузовской научной

студенческой конференции «Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2019), Ч.3, с.73-74, - М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2019. – 289 с, 11-15 марта 2019 г.

107. Евтеева Н.Г., Музланов И.А., Дормидонтова О.В. Исследование режимов электрохимической активации на свойства растворов хлорида натрия. Сборник тезисов докладов 71-ой Внутривузовской научной студенческой конференции «Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2019), Ч.3, с.78-79, - М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2019. – 289 с, 11-15 марта 2019 г.

108. Евтеева Н. Г., Дормидонтова О. В., Чурсин В. И. Влияние режимов электрохимической активации водных растворов солей на свойства католита и анолита. Сборник материалов Международной научной студенческой конференции «Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности» (ИНТЕКС-2019). Ч.2, с. 97-101, – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2019. – 243 с, 16-18 апреля 2019 г.

109. Евтеева, Н. Г., Дормидонтова О. В., Чурсин В. И. Получение электроактивированных водных растворов хлорида натрия// Фундаментальные и прикладные научные исследования в области инклюзивного дизайна и технологий: опыт, практика и перспективы : Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции, Москва, 24–26 марта 2021 года. Том Часть 1. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)", 2021. – С. 110-113. – EDN UQSQHX.

110. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. Использование электрохимически активированных растворов в технологии кожевенного производства // Фундаментальные и прикладные научные исследования в области инклюзивного дизайна и технологий: опыт, практика и перспективы: сборник научных трудов Международной научно-практической конференции,

Москва, 23–25 марта 2022 года. Том Часть 1. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)", 2022. – С. 86-90. – EDN MANECM.

111. Постановление Госгортехнадзора РФ от 22.05.2003 N 35 Об утверждении Правил безопасности при использовании неорганических жидких кислот и щелочей.

112. Щербакова, А. В. Возможность использования препаратов на основе ЧАС для консервирования кожевенного сырья// Вопросы ветеринарии и ветеринарной биологии: Сборник научных трудов молодых ученых / редкол.: Василевич Ф. И. и др. – Москва: Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К. И. Скрябина, 2011. – С. 265-270. – EDN UNAYAH.

113. Абдуллин И. Ш., Тихонова В. П., Ахвердиев Р. Ф. и др. Исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на изменение температуры сваривания разных видов и способов консервирования кожевенного сырья / // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 20. – С. 21-23. – EDN PJEHMY.

114. Флютграф, К. Г., Гордиенко И. М. Влияние способа консервирования на показатели качества кожевенного сырья // Неделя студенческой науки: Материалы Всероссийской студенческой научно-практической конференции, Москва, 20 апреля 2022 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии - МВА имени К.И. Скрябина», 2022. – С. 194-197. – EDN TMMJIA.

115. Пат. № 2 178 810 С1 Способ обработки кожевенного сырья; патентообладатель: Федеральное государственное унитарное предприятие

Центральный научно-исследовательский институт кожевенно-обувной промышленности; опубл. 2002.01.27; С14С 1/00, С14С 1/06.

116. Способ регулирования микробиологического состояния кожевенного сырья / И. Ш. Абдуллин, Г. Н. Кулевцов, К. И. Шоркин, Д. Е. Сладков // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 14. – С. 173-176. – EDN PCNUFT.].

117. Пинчукова, К. В. Анализ основных направлений практического применения хлорсодержащих окислителей / К. В. Пинчукова, Я. В. Глазкова, З. Б. Кужугалдинова. — Текст: непосредственный // Молодой ученый. — 2017. — № 13 (147). — С. 80-82. — URL: <https://moluch.ru/archive/147/41229/> (дата обращения: 21.01.2023).

118. Чурсин В.И., Моисеева Л.В. Влияние кислот ароматического ряда на структуру и упруго-пластические свойства дермы. Сообщение 2. Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. М., 1990, № 6, с. 19-23.

119. Чурсин В.И. Влияние кислот ароматического ряда на структуру и свойства дермы. Кожевенно-обувная промышленность. - М., 1991, № 1, с. 27 - 28.

120. Евтеева, Н. Г., Костенкова Я. Д., Дормидонтова О. В. Влияние концентрации анолита на процесс отмоки кожевенного сырья// Тезисы докладов 55-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов: Тезисы докладов, Витебск, 27 апреля 2022 года. – Витебск: Витебский государственный технологический университет, 2022. – С. 128-129. – EDN FM SLJJ.

121. Евтеева Н.Г., Окутин А.С., Чурсин В.И., Дормидонтова О.В. Перспективы применения анолита в кожевенно-меховой промышленности // Костюмология. – 2023. – Т. 8. – № 2. – URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/11TLKL223.pdf>.

122. Пинчукова, К. В. Анализ основных направлений практического применения хлорсодержащих окислителей / К. В. Пинчукова, Я. В. Глазкова,

З. Б. Кужугалдинова. — Текст: непосредственный // Молодой ученый. — 2017. — № 13 (147). — С. 80-82. — URL: <https://moluch.ru/archive/147/41229/> (дата обращения: 21.01.2023).

123. ООО "Щебекинская индустриальная химия" ": официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: <http://shebinchim.ru> (дата обращения: 23.01.2023).

124. ООО "Неохим": официальный сайт [Электронный ресурс] // <https://www.neohim.com> (дата обращения: 23.01.2023).

125. BASF: официальный сайт [Электронный ресурс] // <https://www.basf.com> (дата обращения: 23.01.2023).

126. Химикаты для кожевенной и меховой промышленности от производителя Неохим [Электронный ресурс] // <https://www.neohim.com/catalog/leather-industry/> (дата обращения: 23.01.2023).

127. ЦентрКожХим / Материалы для обработки кожи: официальный сайт [Электронный ресурс] // <http://cnkh.ru/about/> (дата обращения: 23.01.2023).

128. Евтеева Н. Г., Дормидонтова О. В., Окутин А. С., Белицкая О. А. Применение электрохимически активированных растворов в технологических процессах производства кожи и меха // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2022. – № 1(397). – С. 206-211. – DOI 10.47367/0021-3497_2022_1_206. – EDN GXGNLD.

129. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. Исследование релаксационных свойств голя при золении с использованием католита // "Современные инженерные проблемы ключевых отраслей промышленности". "Современные задачи инженерных наук": Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума и III Международного Косыгинского Форума, Москва, 20–21 октября 2021 года. Том 3. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)", 2021. – С. 82-86.

130. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. Изменение структуры дермы в растворах // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2021): Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием, Москва, 12–15 апреля 2021 года. Том Часть 2. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)", 2021. – С. 178-182.

131. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И., Белицкая О.А. Применение релаксационной спектроскопии для оптимизации процесса зольнения с использованием электроактивированных растворов// Научный журнал; Дизайн и технологии. – 2021. – № 85-86(127-128). – С. 96-103. – EDN FDTPFB.

132. Обеззоливание и мягчение. Сущность обеззоливания и мягчения – Способы обработки кожи [Электронный ресурс] // URL: https://studwood.ru/1726481/tovarovedenie/obezzolivanie_myagchenie (дата обращения 02.2022).

133. Химические материалы и технологические растворы для преддубильных процессов – Аналитический контроль в производстве кожи и мех [Электронный ресурс] // URL: https://studref.com/617387/tovarovedenie/himicheskie_materialy_tehnologicheskiye_rastvory_preddubilnyh_protssesov (дата обращения 02.2022).

134. Murshid Jaman Chowdhury, Md. Tushar Uddin, Md. Abdur Razzaq, Al- Mizan Ammonia-Reduced Deliming using Glycolic Acid and EDTA and its Effect on Tannery Effluent and Quality of Leather//JALCA. –2018. – V. 113. – N. 6. – P. 213-216.

135. Евтеева, Н. Г. Проект разработки безреагентной технологии отмочно-зольных процессов с использованием электроактивированных растворов // Международный молодёжный конкурс научных проектов

«Стираем границы»: сборник материалов Международного молодёжного конкурса научных проектов, Москва, 20–21 октября 2021 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)", 2021. – С. 117-122.

136. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. Снижение загрязненности сточных вод отмочно-зольных цехов кожевенного производства // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2022): сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием, Москва, 18–20 апреля 2022 года. Том 4. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)", 2022. – С. 129-133.

137. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. Снижение загрязненности сточных вод кожевенного производства после отмочно-зольных процессов // Материалы докладов 55-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов: В ДВУХ ТОМАХ, Витебск, 27 апреля 2022 года. Том 1. – Витебск: Витебский государственный технологический университет, 2022. – С. 316-318.

138. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. Обработка в католите как альтернатива сульфидно-известковому золению // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Товароведение. Биотехнология и автоматизация обработки кожи и меха». – Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ, 2022. – с. 8-10.

139. ГОСТ Р 54207-2010 Ресурсосбережение. Кожевенная промышленность. Наилучшие доступные технологии использования энергоресурсов/ [Текст]. — М.: Национальный стандарт РФ, 2011. – 25с.

МЕТОДИКА

Проведения подготовительных процессов производства хромовых кож
для верха обуви из шкур крупного рогатого скота

Процесс	Ж.К.	t, °C	Продолжительность процесса, час	Расход хим. материалов, %	Режим работы
Промывка	1,2	24	0,5	Na ₂ CO ₃ – 0,2%	30 мин. вращение
Слив					
Отмока	1,5	28	16	Na ₂ CO ₃ – 0,4% ПАВ – 0,3%	10 мин. Вращения, 1 час покой
Золение	1,2	22	10 – 12	Католит – 40,0% Na ₂ S – 1,0% H ₂ O ₂ – 2,5%	На отмоченные и промытые шкуры заливается 120% воды и 40,0% католита, добавляется 1% Na ₂ S. На заключительной стадии золения вводится H ₂ O ₂ в количестве 2,5% от массы сырья.
Слив					
Промывка 1		22	30 минут		Вода проточная Слив жидкости
Мездрение					
Промывка 2 (нейтрализация)	3	22	4 – 6	H ₂ SO ₄ – 0,8%	В воду добавляют сначала 0,3% кислоты 30 минут вращают и добавляют 0,5 % кислоты. Разбавление кислот водой в соотношении 1:10
Промывка 3		22	15 мин		Вода проточная Слив жидкости

Примечание: дальнейшие процессы и операции выполняются согласно действующей на заводе технологии.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

«Утверждаю»
АО «Русская кожа»
Главный технолог
В.В. Ефиманова



г. Рязань

АКТ

о проведении испытаний технологии подготовительных процессов с использованием электроактивированного водного раствора (католита) в производстве кож для верха обуви

Мы нижеподписавшиеся: представители АО «Русская кожа» ведущий инженер-технолог по отмочно-зольным и дубильным процессам Мысина С.Р., старший мастер экспериментального цеха Федин А.В. и представитель РГУ им. А.Н. Косыгина аспирант Евтеева Н.Г., составили настоящий акт о том, что в период с 28.02.22 по 11.03.22 г в условиях экспериментального цеха проведены испытания новой технологии подготовительных процессов с использованием электроактивированного водного раствора (католита).

Раствор католита в объеме 6 литров был получен методом электрохимической активации на установке АКВАХЛОП-1000 в Институте В.М.Бахира и имеет следующие характеристики: рН 11,76 ед., ОВП -255 мВ.

Испытания проводили на сырье КРС развесом 14-17 кг, мокро-соленого метода консервирования после отмоки, выполненной по заводской технологии. Щелочную обработку с использованием католита, промывку, нейтрализацию и пикелевание проводили по методике, разработанной в РГУ им. А.Н.Косыгина (Приложении 1).

В ходе эксперимента контролировали значение рН растворов, содержание сульфидов, температуру сваривания полуфабриката после дубления. Состояние голя, полуфабриката и краста перед отделкой оценивали органолептически.

Оценка голя после щелочной обработки показала хорошую упругость, отсутствие подседа, незначительную стяжку в припольных участках и значительную стяжку в воротковой части. Значение рН отработанного раствора соответствовал 11,57, сульфидов в растворе не обнаружено.

Дубление и красильно-жировальные процессы проводили по заводской методике.

Дубленный полуфабрикат, равномерно голубого цвета с полным прокрасом по органолептической оценке, не отличался от заводского. Температура сваривания составила 118 °С. Наличие стяжки на полуфабрикате не зафиксировано.

В результате проведенных испытаний показано:

- длительность процесса зольения с использованием католита сокращается до 6-8 часов (стандартно 14-20 часов).
- щелочная обработка, позволяет исключить применение гидроксида кальция и значительно сократить количество сульфида натрия до 50%.
- голяе, полученное при обработке сырья электроактивированным водным раствором по качеству не уступает традиционной обработке (гладкость, нажор, отсутствие подседа)
- отработанные растворы после щелочной обработки характеризуются низкими значениями ХПК и БПК, отсутствием сульфидов, что позволит снизить затраты на очистку сточных вод; «Протокол испытаний 1»
- дубленный полуфабрикат имеет высокую температуру сваривания (118⁰С), что позволит сократить расход дубящих соединений хрома; «Протокол химического анализа»
- полученный краст соответствует физико-механическим требованиям и химическим показателям «Протокол испытаний», но жёсткий по органолептике с мелкой стяжкой по всей площади, не похожей на дубильную и красильную.

Комиссия считает, что разработанная технология обработки кожевенного сырья с

использованием электроактивированных растворов является перспективной, позволяет сократить длительность обработки, расход химических материалов и улучшить экологию на стадии подготовительных процессов.

Комиссия рекомендует выявить причину стяжки в голые и красте и продолжить испытания новой технологии в объеме небольшой опытной партии в условиях экспериментального цеха.

РГУ им. А.Н. Косыгина
Аспирант

Евтеева Н.Г.


АО «Русская кожа»
Вед. Инженер-технолог

Мысина С.Р

Старший мастер экспериментального цеха

Федин А.В.

Центральная заводская
лаборатория
АО «Русская кожа»
390028, Россия, г. Рязань,
ул. Прижелезнодорожная д.52,
Тел.: 8(491) 30-65-80
доб.: 2837
E-mail: l@rsk.ru
www.leather.ru

УТВЕРЖДАЮ
Начальник лаборатории
АО «Русская кожа»
 Е.П. Рузайкина
« 09 » марта 2021 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ
№ 1 от 09.03.2022

Характеристика образцов:

- 1) Объект испытаний: Отработанный зольный раствор
- 2) Результаты исследований:


Показатели	Рекуперация зольного стока. Статистика за 01.2021-02.2022 г.г.			Отработанный зольный раствор (эксперимент)
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	
pH, ед. pH	11,88	12,9	12,2	11,57
Температура, С	-	-	-	28
Определение содержания общей щелочности, ммоль/дм ³	-	-	-	0,09
Определение содержания сульфида натрия, г/дм ³	-	-	-	Стандартным методом обнаружить не удалось
Определение содержания взвешенных веществ, мг/дм ³	11780,0	52300,0	27103,0	18130,0
XПК, мг/дм ³	15680,0	49800,0	32566,0	14940,0
БПК ₅ , мг O ₂ /дм ³	-	-	-	7250,0
Определение содержания гидроксида кальция, г/дм ³	3,92	11,2	7,68	-

Определение содержания аммония, мг/дм ³	215,6	844,6	438,5	-
Определение содержания сульфидов общ, мг/дм ³	766,7	2617,4	1845,3	-
Определение содержания жиров, мг/дм ³	170,0	30486,0	1032,4	-

Использованные методики для анализа:

- 1) ИПД Ф 14.1:2:3:4.121-97
- 2) МВИ №13
- 3) ИПД Ф 14.1:2:3.110-97
- 4) Аналитическая химия промышленных сточных вод (ускоренный метод определения ХПК)
- 5) ИПД Ф 14.1:2:3:4.123-97
- 6) МВИ №19
- 7) ИПД Ф 14.1:2:3.1-95
- 8) ИПД Ф 14.1:2.109-97
- 9) ИПДФ 14.1:2.122-97

Испытания выполнил:

Киселева 

Протокол химического анализа.

Образец : полуфабрикат Wet Blue

Тест	Результат
Массовая доля окиси хрома, %	5,3
рН хлоркалневой вытяжки, рН	3,57
Содержание веществ, экстрагируемых органическими растворителями, %	1,6
Тем, С°	118

Лаборант химического анализа: Зобкова Е. В.



06.03.2022

Протокол испытаний

Заказчик: Мысина С. Р.

Образец: Крафт экспериментальный EUS-22

Тест	Результат
Массовая доля окиси хрома, %	4,4
Массовая доля веществ, экстрагируемых органическим растворителем, %	5,4
Содержание хрома (VI), мг/кг, (со старением)	0
Содержание формальдегида, мг/кг	7,8
Предел прочности при растяжении	1,2
Сопротивление удлинению	46

Лаборант химического анализа: Зобкова Е. В.

инженер-лаборант:



Шмелева О.М.

Левушкина Я.Ю.

14.03.2022

ПРИЛОЖЕНИЕ В

МЕТОДИКА

Проведения подготовительных процессов производства хромовых кож
для верха обуви из шкур крупного рогатого скота

Процесс	Ж.К.	t, °C	Продолжительность процесса, час	Расход хим. материалов, %	Режим работы
Промывка	1,2	24	0,5	Na ₂ CO ₃ – 0,2%	30 мин. вращение
Слив					
Отмока	1,5	28	16	Na ₂ CO ₃ – 0,4% ПАВ – 0,3%	10 мин. Вращения, 1 час покой
Золение	1,2	22	10 – 12	Католит – 40,0% NaCl – 1,0% Na ₂ S – 1,0%	На отмоченные и промытые шкуры заливается 120% воды и добавляется 1,0% NaCl. Через 5-10 минут добавляется 40,0% католита и 1% Na ₂ S.
Слив					
Промывка 1		22	30 минут		Вода проточная Слив жидкости
Мездрение					
Промывка 2 (нейтрализация)	3	22	4 – 6	H ₂ SO ₄ – 0,8%	В воду добавляют сначала 0,3% кислоты 30 минут вращают и добавляют 0,5 % кислоты. Разбавление кислот водой в соотношении 1:10
Промывка 3		22	15 мин		Вода проточная Слив жидкости

Примечание: дальнейшие процессы и операции выполняются согласно действующей на заводе технологии.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

г. Рязань



АКТ

о проведении испытаний технологии подготовительных процессов с использованием электроактивированного водного раствора (католита) в производстве кож для верха обуви

Мы нижеподписавшиеся: представители АО «Русская кожа» ведущий инженер-технолог по отмочно-зольным и дубильным процессам Мысина С.Р., старший мастер экспериментального цеха Ларионова Е.В. и представитель РГУ им. А.Н. Косыгина аспирант Евтеева Н.Г., составили настоящий акт о том, что в период с 10.04.23 по 25.04.23 г в условиях экспериментального цеха проведены испытания новой технологии подготовительных процессов с использованием электроактивированного водного раствора (католита).

Раствор католита полученный методом электрохимической активации на установке АКВАХЛОП-1000 в Институте В.М. Бахира и имеет следующие характеристики: рН 11,76 ед., ОВП -255 мВ.

Испытания проводили на сырье КРС развесом 8-10 кг, мокро-соленого метода консервирования после отмоки, выполненной по заводской технологии. Щелочную обработку с использованием католита, промывку и нейтрализацию проводили по методике, разработанной в РГУ им. А.Н. Косыгина.

В ходе эксперимента контролировали значение рН растворов, содержание сульфидов, температуру сваривания полуфабриката после дубления. Состояние голяя, полуфабриката и краста перед отделкой оценивали органолептически.

Оценка голяя после щелочной обработки показала хорошую упругость, отсутствие подседа, отсутствие стяжки в припольных участках и в воротковой зоне. Значение рН отработанного раствора соответствовал 12,06, содержание сульфидов в растворе 83,9 мг/дм³.

Преддубильные процессы, дубление и крашение-жирование проводили по заводской методике.

Дубленный полуфабрикат, равномерно голубого цвета с полным прокрасом по органолептической оценке, не отличался от заводского. Температура сваривания составила 122 °С. Наличие стяжки на полуфабрикате не зафиксировано.

В результате проведенных испытаний показано:

- длительность процесса зольения с использованием католита сокращается до 6-8 часов (стандартно 14-20 часов).

- щелочная обработка, позволяет исключить применение гидроксида кальция и значительно сократить количество сульфида натрия до 50%.

- голяе, полученное при обработке сырья электроактивированным водным раствором по качеству не уступает традиционной обработке (гладкость, нажор, отсутствие подседа)

- отработанные растворы после щелочной обработки характеризуются низкими значениями ХПК и БПК, и снижением сульфидов, что позволит снизить затраты на очистку сточных вод; «Протокол испытаний ЦЗЛ»

- дубленный полуфабрикат имеет высокую температуру сваривания (122⁰С), что позволит сократить расход дубящих соединений хрома; «Протокол химического анализа»

- полученный краст соответствует физико-механическим требованиям и химическим показателям «Протокол испытаний», по органолептике мягкий, без стяжки, соответствует артикулу Наппа.

Комиссия считает, что разработанная технология обработки кожевенного сырья с использованием электроактивированных растворов является перспективной, позволяет сократить длительность обработки, расход химических материалов и улучшить экологию на стадии подготовительных процессов.

С целью определения дальнейшей работы с данным продуктом необходимо его техническое описание и проведение опытов на производственной партии, объемом сырья 200-500 кг в условиях экспериментального цеха.

РГУ им. А.Н. Косыгина

Аспирант

Евтеева Н.Г.

АО «Русская кожа»
Вед. Инженер-технолог

Мысина С.Р.

Старший мастер экспериментального цеха

Ларионова Е.В.

Акционерное общество «Русская кожа»
 (АО «Русская кожа»)
 Россия, 390028, Рязанская область, город Рязань,
 улица Прижелезнодорожная, дом 52
 Телефон: 8(4912)30-65-80 e-mail: rcp@leather.ru
www.leather.ru
 Санитарно-промышленная лаборатория
 Центральной заводской лаборатории
 Акционерного общества "Русская кожа"
 Заключение №207 о состоянии измерений в
 лаборатории
 Выдано ФБУ «Рязанский ЦСМ»
 Действительно с 12.04.2021 по 12.04.2024г.
 Россия, 390028, Рязанская область, город Рязань,
 улица Прижелезнодорожная, дом 52, строение 1
 Телефон: 8(4912) 30-65-80 доб.2241; e-mail:
czl@leather.ru


УТВЕРЖДАЮ
 Начальник
 Центральной заводской лаборатории
 АО «Русская кожа»
 Рузайкина Е.П.
 « 11 » 04 2023 г

Протокол № 23-000087 от 11.04.2023

Объект испытаний: Отработанный зольный раствор
Место отбора: -
Отбор проб: Проба предоставлена технологом Мысиной С.Р.
Заказчик испытаний: АО «Русская кожа»

Результаты испытаний

Наименование показателя	Объект испытаний	Норма	Результат	Примечания
рН, ед. рН	Отработанный зольный раствор	Не нормируется	12,06	-
Температура, С ⁰	Отработанный зольный раствор	Не нормируется	21,0	-
Общая щелочность, г-экв/дм ³	Отработанный зольный раствор	Не нормируется	0,31	-
Сульфиды, мг/дм ³	Отработанный зольный раствор	Не нормируется	83,9	-
Взвешенные вещества, мг/дм ³	Отработанный зольный раствор	Не нормируется	17760,0	-
ХПК, мг/дм ³	Отработанный зольный раствор	Не нормируется	34650,0	-
БПК5, мг/дм ³	Отработанный зольный раствор	Не нормируется	24280,0	-
Азот аммонийный, мг/дм ³	Отработанный зольный раствор	Не нормируется	391,1	-
Жиры, мг/дм ³	Отработанный зольный раствор	Не нормируется	312,0	-

Протокол оформил: лаборант химического анализа Филькова К.Т. 

Акционерное общество «Русская кожа»
 (АО «Русская кожа»)
 Россия, 390028, Рязанская область, город Рязань,
 улица Прижелезнодорожная, дом 52
 Телефон: 8(4912)30 -65-80 e-mail: rcp@leather.ru
 | www.leather.ru
 Центральная заводская лаборатория Акционерного
 общества "Русская кожа"
 Россия, 390028, Рязанская область, город Рязань,
 улица Прижелезнодорожная, дом 52, строение 1
 Телефон: 8(4912) 30-65-80 доб.2241; e-mail:
czl@leather.ru

УТВЕРЖДАЮ
 Начальник
 Центральной заводской лаборатории
 АО «Русская кожа»
 Рузайкина Е.П.
 « 2 » 05 2023 г

Протокол № 23-000239 от 02.05.2023

Название артикула/объект испытаний: Образец
Номер партии/точка отбора: б/н
Цвет/внешний вид: -
Отбор проб: пробы предоставлены заказчиком, лаборатория не несет ответственности за стадию отбора образцов и информацию, предоставленную заказчиком
Заказчик испытаний: ОГТ мысина С.Р.

Результаты испытаний

№ п/п	Наименование показателя	Норма СТО 36529386-002-2010	Результаты	Примечания
1	Предел прочности при растяжении ГОСТ 938.11, 10 МПа	не нормируется	1,4	
2	Удлинение при напряжении 10 МПа ГОСТ 938.11, %	не нормируется	52,0	
3	Массовая доля веществ экстрагируемых органическими растворителями ГОСТ 938.5,%	не нормируется	4,5	
5	Определение содержания окиси хрома ГОСТ 938.3, %	не нормируется	4,9	
6	Массовая доля экстрагируемого хрома (VI) в коже ГОСТ ISO 17075-1, мг/кг, старение ГОСТ Р ИСО 10195	не более 3,0	0	
7	Содержание формальдегида ГОСТ Р ИСО 17226-2. мг/кг	не более 75	13,2	

Протокол оформил: Инженер-лаборант  Шмелева О.М.

Акты о внедрении результатов диссертационного исследования
в учебный процесс

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор - проректор
по образовательной деятельности
ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»

Деменицкий С.Г.

«20» *февраля* 2023 г.



АКТ

внедрения в учебный процесс результатов
диссертационной работы на тему
«Разработка ресурсосберегающей технологии производства кож с
использованием электроактивированных водных растворов»
Евтеевой Натальи Геннадьевны

Мы, нижеподписавшиеся, Белицкая О.А., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. составили настоящий акт о том, что разработанная по результатам диссертационной работы Евтеевой Н.Г. лабораторная работа «Получение и анализ электроактивированных растворов» внедрена в учебный процесс и используется при проведении лабораторных занятий по дисциплине «Инновационные технологии в производстве кожи и меха» для направления подготовки 29.03.01 «Технология изделий легкой промышленности».

Заведующий кафедрой
технологии кожи и меха
к.т.н., доцент

О.А. Белицкая

д.т.н., профессор кафедры
технологии кожи и меха

В.И. Чурсин

к.т.н., доцент кафедры
технологии кожи и меха

О.В. Дормидонтова

