

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**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина») на кафедре Технологии кожи и меха.

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент кафедры Технологии кожи и меха ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», г. Москва
Дормидонтова Ольга Васильевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор, проректор по учебной работе ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургская государственная художественно-промышленная академия им. А.Л. Штиглица», профессор кафедры Материаловедения и товарной экспертизы ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», г. Санкт-Петербург
Койтова Жанна Юрьевна

кандидат технических наук, доцент кафедры Технологии и управления качеством продукции АПК имени С.А. Каспарьянца ФГБОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И. Скрябина», г. Москва
Стрепетова Оксана Алексеевна

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления», г. Улан-Удэ

Защита состоится «13» июня 2024 г. в 10.00 ч. на заседании диссертационного совета 24.2.368.02, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, дом 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» и на официальном сайте вуза www.rguk.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного
24.2.368.02

совета



Мезенцева Татьяна Васильевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, таких как 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 золена, 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 электрохимически активированных водных растворов;
- определены технологические возможности применения электрохимически активированных водных растворов в отмочно-зольных процессах кожевенного производства с целью сокращения химических реагентов;
- определены 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 процессов;
- установлены параметры технологии производства кож для верха обуви, положительно отражающейся на продолжительности производственного цикла, загрязненности сточных вод, потребительских свойствах кож и себестоимости готовой продукции.

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 золена: концентрация электрохимически активированного раствора, значение рН 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 золения 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 зольения 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.), I Международной научно-практической конференции, посвященной памяти выдающегося советского ученого Чернова Н.В. «Инновационные технологии: кожа, мех, химические материалы, производство – 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель диссертационной работы, поставлены задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен анализ отечественной и зарубежной литературы, в котором приведены результаты работ по совершенствованию отмочно-зольных процессов производства кож для верха обуви, влияние этих процессов на структуру коллагена и его свойства. Рассмотрены теоретические и практические вопросы электрохимической активации (ЭХА) водных растворов, систематизированы данные о специфических свойствах электроактивированной воды, возможностях ее применения в различных отраслях промышленности.

Во второй главе приведена характеристика объектов и методов исследования, использованных в работе. Основными объектами исследования являлись шкуры крупного рогатого скота (КРС) мокросолёного метода консервирования, голье, полуфабрикат и краст на различных стадиях обработки, а также электрохимические активированные растворы – католит и анолит. Лабораторные исследования проводили на образцах, подобранных по методу асимметрической бахромы, скомплектованные в партии массой 200-250 г.

Для проведения исследований использовали стандартные и оригинальные методики. Для изучения изменения структурных характеристик дермы в результате воздействия электроактивированных растворов применяли метод электронной микроскопии. Влияние технологических факторов на упруго пластические характеристики дермы на различных стадиях обработки оценивали с помощью уникального комплекса «Релакс».

В третьей главе представлены принципиальная схема лабораторной установки, результаты получения и использования электроактивированных растворов для выполнения жидкостных процессов кожевенного производства с целью их интенсификации. Исследовано влияние электроактивированных растворов на физико-механические, химические и структурные характеристики кожевенного сырья, голя и полуфабриката. Обработке активированными растворами подвергали кожевенное сырье на стадии отмоки и золена.

Проведенные эксперименты, показали, что электрохимическая активация водных растворов карбоната натрия приводит к получению нейтрального анолита (рН 6,54 – 6,88) и щелочного католита (рН 11,33 - 11,60), а водного раствора хлорида натрия – кислого анолита (с рН 2,07 - 3,55) и щелочного католита (с рН 11,54-12,10).

Для последующих экспериментов по электрохимической активации использовали водный раствор хлорида натрия. В результате проведенных экспериментов 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 происходит увеличение рН и увеличение щелочности раствора (рис. 1, 2).

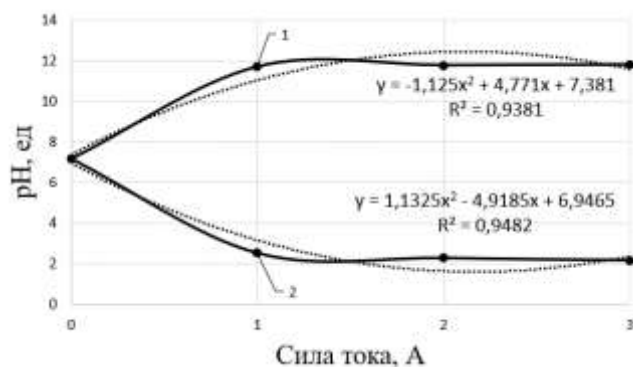


Рисунок 1. Зависимость рН католита и анолита от силы тока, где 1 – католит, 2 – анолит

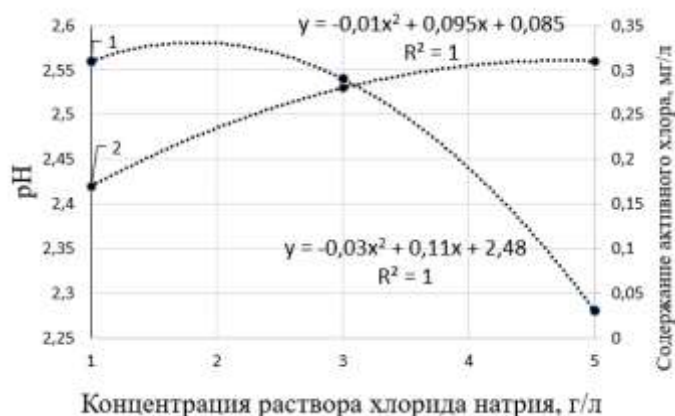


Рисунок 2. Влияние концентрации раствора NaCl на значение рН и концентрацию активного хлора в растворах анолита, где 1 – рН, 2 – содержание активного хлора

Таким образом, методом электрохимической активации, можно получать растворы с требуемыми окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами, которые в свою очередь позволят исключить или значительно сократить

использование кислот и щелочных реагентов в технологических процессах производства кож.

Влияние анолита на процесс отмоки кожевенного сырья оценивали по результатам эксперимента, в котором использовали электроактивированные растворы, полученные при различных концентрациях хлорида натрия, соответственно 1 вариант – 1 г/л, 2 вариант – 3 г/л, 3 вариант – 5 г/л. В сравнительном варианте 4 обработку осуществляли по технологии кислой отмоки («Кобра»), как одна из наилучших доступных технологий.

Процесс отмоки контролировали по степени обводненности сырья. Существенных отличий в кинетике поглощения влаги в контрольном и опытных вариантах не обнаружено. Основное количество влаги поглощается сырьем на начальной стадии обработки и через 2 часа степень обводненности достигает 67-72%.

Важным показателем контроля процесса отмоки является количество микроорганизмов присутствующих на поверхности сырья и в отмочной жидкости. 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.

Оптимальным вариантом следует считать, использование анолита, полученного при концентрации соли 1 г/л с рН 2,55 и минимальным содержанием активного хлора, как это следует из рисунка 2.

Установлено, 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 4 часа обработки, предохранить сырье от бактериального повреждения и подготовить структуру дермы к последующим технологическим обработкам.

При исследовании влияния электроактивированных растворов на структуру и свойства голя в процессе зольения использовали католит, обладающий окислительно-восстановительными свойствами, и, имеющий щелочной характер.

На основе серии экспериментов разработана методика проведения отмочно-зольных процессов с использованием католита. Основные характеристики голя после зольения в растворе католита по сравнению с типовой методикой, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства голя

Показатель	Варианты обработки	
	католит	контрольный
Температура сваривания, °С	56,0	58,0
Содержание влаги, %	80,40	78,67
Содержание азота, г/л	5,12	4,76
Содержание гольевого вещества, г/л	28,79	26,75
Содержание гольевого вещества, %	14,0	12,5
Выплавляемость желатина, %	3,17	1,70

Основу значительных изменений в структуре дермы определяют необратимые разрушения межмолекулярных связей под действием щелочных реагентов. Существенным фактором, влияющим на изменения, происходящие в структуре дермы в результате щелочных обработок, является разрыв внутри и межмолекулярных связей. Одним из критериев, на основании которого можно оценить эти изменения, служит показатель выплавляемости. Как следует из результатов, приведенных в таблице 1, выход выплавляемого желатина с использованием католита в зольной жидкости возрастает в 1,8 раз. Это свидетельствует о том, что действие католита приводит к большему разрыхлению коллагена, за счет чего и происходит снижение температуры сваривания.

Об изменении подвижности структурных элементов дермы можно судить на основе анализа спектров времен релаксации исследованных образцов, представленных на рисунке 3.

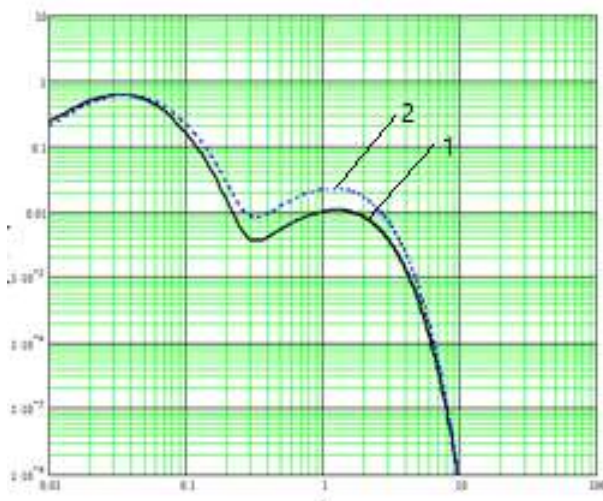


Рисунок 3. Спектры времен релаксации образцов голя: 1 – 1 вариант, 2 – 2 вариант

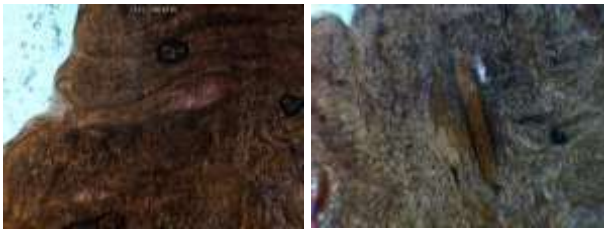
Сравнивая спектры релаксации образцов, обработанных по различным технологиям, можно увидеть, что в том и другом варианте, за счет перехода в раствор межфибриллярных белков, достигается разделение структуры дермы. Первый максимум T_1 определяет стадию упругого восстановления деформации и является откликом на механические возбуждения микроструктуры коллагена в пределах действия межмолекулярных сил. Вторым максимумом T_2 характеризует стадию восстановления деформации,

являющейся результатом наложения нескольких релаксационных процессов, происходящих на уровне фибрилл, волокон и пучков волокон.

При оценке упруго-пластических свойств образцов голя, представленных на рисунке 4 видно, что постоянные времена T_1 примерно равны и составляют для контрольного образца 0,032 сек, а для опытного - 0,030 сек. При этом значения T_2 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.

Объективную характеристику изменений структурных элементов дермы под действием электроактивированных растворов позволяет получить использование метода электронной микроскопии, результаты которого представлены на рисунках 4 и 5.

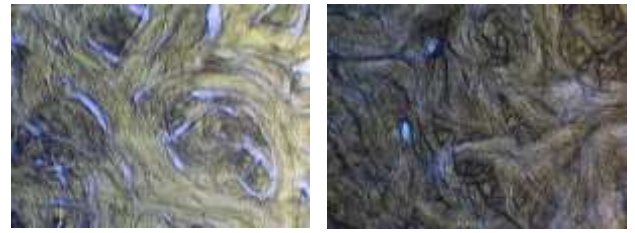
Одним из качественных показателей проведения зольения является интенсивность разрушения волоса (рис. 4) и состояние голя после зольения с использованием католита (рис. 5).



а

б

Рисунок 4. Микрофотографии поперечного среза голя из шкур КРС после зolenия: а – католит; б – контрольный



а

б

Рисунок 5. Микрофотографии вертикального среза голя из шкур КРС после зolenия: а – католит; б – контрольный

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

Исходя из теоретических основ, объясняющих эффект набухания голя, сделано предположение, что добавление 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. Введением требуемого количества сульфида натрия через два часа от начала зolenия (вариант 1) предполагалось снизить значение рН раствора на начальной стадии процесса. В варианте 4 католит и сульфид добавлялись одновременно.

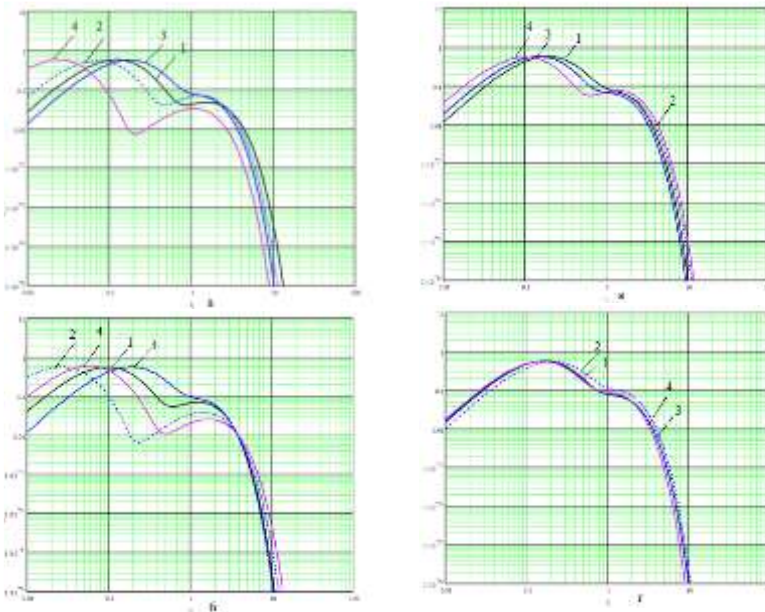


Рисунок 6. Спектры времен релаксации после зolenия 2 часа (а), 4 часа (б), 6 часов (в) и 24 часа (г), где 1 – 1 вариант; 2 – 2 вариант; 3 – 3 вариант; 4 – 4 вариант

Оценку упруго-пластических характеристик дермы в зависимости от варианта обработки проводили на основе анализа спектров времен релаксации образцов (рис. 6).

Установлено, что наиболее существенные сдвиги – в структуре дермы наблюдаются в течение первых часов обработки в растворе, содержащем католит и сульфид натрия (вариант 4).

При этом постоянные времена релаксации T_1 и T_2 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).

Добавление 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 T_1 и T_2 . При более интенсивном воздействии 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 отмечены аналогичные изменения в спектрах релаксации, только сдвинутые во времени, по мере ослабления противоионного эффекта в присутствии незначительного количества хлорида натрия.

В течение последующих часов зольения происходит постепенное выравнивание спектров релаксации образцов всех вариантов обработки (рис. 6 в, г). В результате 24 часового зольения все образцы были полностью освобождены от остатков эпидермиса и волоса на лицевой поверхности, с достаточным нажором, однородными и полупрозрачными по всей толщине среза.

Одним из показателей, характеризующим упругие свойства наиболее мелких структурных элементов (молекул, фибрилл) является модуль мгновенной упругой деформации E_1 (рис. 7).

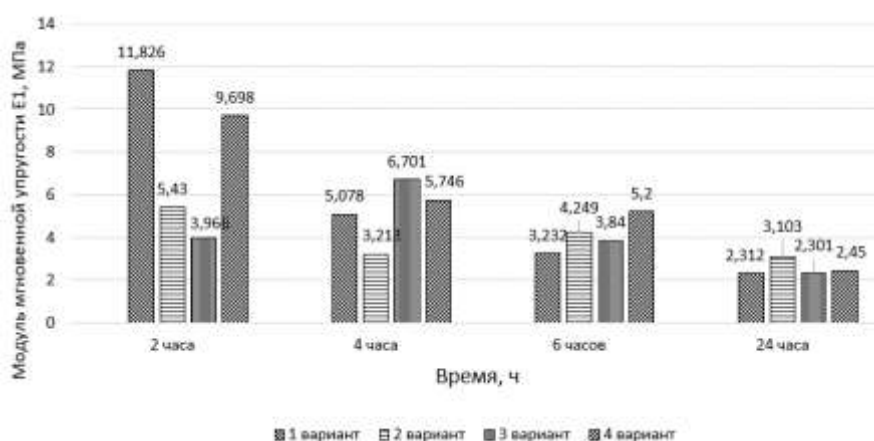


Рисунок 7. Изменение модуля мгновенной упругой деформации

Как следует из представленных экспериментальных данных, при обработке кожевенного сырья по вариантам 1 и 4 фиксируются наибольшие значения модуля мгновенной упругости. Причины этого объясняются с точки зрения теории набухания структурных элементов дермы под действием щелочных реагентов.

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

По результатам спектрометрии и органолептической оценки состояния голя после процесса золения, установлено, что оптимальный расход хлорида натрия должен составлять 1% от массы сырья мокросоленого консервирования.

Для нейтрализации, снятия нажора и подготовки голя к дублению исследовали различные кислоты. Проведенные эксперименты позволили сделать вывод об эффективности использования серной кислоты в количестве 0,8%. Полная нейтрализация голя достигается в течение 5-6 часов обработки. Использование кислот при нейтрализации (обеззоливании) позволяет значительно снизить загрязненность сточных вод аммонийным азотом.

В четвертой главе представлены результаты исследований по разработке технологии подготовительных процессов кожевенного производства с использованием католита и промышленных испытаний новой технологии на предприятии.

Разработана методика проведения подготовительных процессов с использованием католита в количестве 40%, хлорида натрия и сульфида натрия в количестве 1,0% от массы сырья. Обработка производится в течение 14-16 часов, при ж.к. 1,2 и температуре обрабатываемой жидкости 22 -24°C.

Разработанная ресурсосберегающая технология, была испытана в производственных условиях на кожевнном заводе АО «Русская кожа» г. Рязань при изготовлении кож для верха обуви. Золение и обеззоливание проводили по разработанной нами методике, а остальные процессы и операции осуществляли по действующей на заводе-технологии производства кож артикула Наппа.

Результаты сравнительного анализа опытных кож и кож, изготовленных по технологии золения, принятой на заводе, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты химического анализа и физико-механических испытаний краста

Показатель	ГОСТ 939-2021	СТО 36529386-002-2010	Опытный кожевенный полуфабрикат
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 хлоркаалиевой 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

Установлено, что краст, полученный с использованием католита в золении, соответствует нормативным требованиям СТО 36529386-002-2010, предъявляемым к качеству кож для верха обуви аналогичного типа, выпускаемых на заводе АО «Русская кожа».

По органолептической оценке, краст, выработанный по новой методике с использованием католита, характеризуется большей эластичностью, упругостью, меньшей воротистостью, отсутствием стяжки и отдушистости лицевой поверхности, равномерной окраской.

В таблице 3 представлена сравнительная характеристика локальных сточных вод после золения по традиционной технологии и после обработки в растворе католита.

Таблица 3. Сравнительный анализ отработанных растворов после золения

Показатели	Технологии	
	Традиционная	С использованием католита
рН, ед.	12,20	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	-

Предлагаемая технология золения с использованием католита позволяет снизить значения ХПК отработанных растворов примерно на 45-50% по сравнению с сульфидно-известковой. Преимущество заключается в отсутствии в отработанных растворах гидроксида кальция, и снижении содержания взвешенных веществ на 60-70%, при минимальном объеме сульфидов (83,9 мг/л), что существенным образом сокращает затраты на очистку общих стоков.

Внедрение электроактивированных растворов позволит реализовать наиболее рациональную технологию производства кож, которая при минимальных затратах времени и материалов на обработку, способствует достижению максимального результата по улучшению потребительских и эксплуатационных свойств готовой кожи. Новая технология позволяет сократить использование сульфида натрия, исключить гидроксид кальция, что положительно отражается на затратах на транспортировку многотоннажных химических реагентов и очистку сточных вод. Условный годовой экономический эффект от внедрения разработанной технологии составит 24 млн. руб. при объеме производства 100 млн. кв. дм.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

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.

**ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ**

***Статьи в научных рецензируемых изданиях, входящих в «Перечень» ВАК
при Минобрнауки России:***

1. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И., Белицкая О.А. Применение релаксационной спектроскопии для оптимизации процесса золениа с использованием электроактивированных растворов // Дизайн и технологии. – 2021. – № 85-86(127-128). – С. 96-103. – EDN FDTPFB (K2).
2. 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> (K2).

***Статьи в научных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК при
Минобрнауки России и индексируемых в международной базе Scopus:***

3. 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 (входит в перечень Scopus – https://ttp.ivgpu.com/wp-content/uploads/2022/10/397_36n.pdf) (K1).

Статьи в прочих изданиях:

4. 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.
5. 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.
6. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. Исследование релаксационных свойств голяя 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. 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 (27 апреля 2022 г.). – Витебск: Витебский государственный технологический университет, 2022. – С. 128-129.

11. 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.

12. 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.

ЕВТЕВА НАТАЛЬЯ ГЕННАДЬЕВНА

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

**Усл.-печ. 1,0 п.л. Тираж 80 экз. Заказ №
Редакционно-издательский отдел ФГБОУ ВО
«РГУ им. А.Н. Косыгина»
119071, г. Москва, ул. Малая Калужская ул., д. 1.
Отпечатано в РИО ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»**