

При изучении влияния различных факторов на процесс протравления сульфатом меди и на товарные свойства меха отмечено, что снижение токсичности сточных вод после протравления заключается в первую очередь в более высоком проценте отработки рабочих растворов по сравнению с протравлением солями хрома (VI), а также возможности повторного использования протравных растворов. Степень отработки раствора сульфата меди (II) с повышением его концентрации в растворе с 2 г/л до 6 г/л снижается. В результате исследования оптимальными концентрациями сульфата меди (II) в процессе медного протравления выбраны 2-3 г/л. Выбранные концентрации позволяют получить черный цвет волоса меховой шкурки, прочную и светостойкую окраску волоса при достаточно высокой сорбции сульфата меди (II) и максимальной степени отработки протравного раствора.

Степень поглощения ионов меди (II) меховой шкуркой зависит от концентрации сульфата меди (II) в растворе и не зависит от жидкостного коэффициента. Чем больше концентрация сульфата меди (II), тем выше степень поглощения ионов меди (II). Следовательно, при проведении процесса медного протравления необходимо точно соблюдать концентрацию сульфата меди (II), применять минимально возможный жидкостной коэффициент для снижения потерь сульфата меди (II) со сточными водами.

Повторное использование отработанных растворов сульфата меди (II) не снижает качества крашения. Расход сульфата меди (II) и вспомогательных веществ при повторном использовании протравного раствора снижается на 55 %, воды на 80% и хлорида натрия на 75%, что способствует уменьшению производственных затрат без потери качества продукции.

Увеличение длительности процесса медного протравления с 2 до 20 часов и проведение пролежек также не снижают качества готовых меховых шкурок. Процесс медного протравления рекомендуется проводить в течении двух часов. При отсутствии возможности выгрузки шкурок из раствора партию можно оставить в растворе на ночь (до 20 часов) без потери качества готовых шкурок.

В ходе исследования разработана методика процесса медного протравления и окислительного крашения, позволяющая получить черный насыщенный цвет волоса мехового полуфабриката.

Расчет стоимости химических материалов, используемых при проведении медного протравления с учетом повторного использования отработанных растворов сульфатов меди (II) показал экономическую эффективность замены хромового протравления медным. Учитывая высокую токсичность солей хрома (VI), применение сульфата меди (II) является обоснованным с точки зрения охраны окружающей среды и безопасности труда на производстве.

УДК 675.02 : 502

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Т.И. Гурьянова, Е.В. Потушинская

*Новосибирский технологический институт Московского государственного
университета дизайна и технологии (филиал)*

г. Новосибирск, Российская Федерация

Основные загрязнения сточных вод образуются при проведении подготовительных процессов кожевенного производства. Разрушение связи волоса с дермой возможно тремя способами:

- 1 - с помощью восстановителей

2 - с помощью окислителей

3 - с помощью энзимов

Наибольшее распространение во всем мире получило обезволаживание кожевенного сырья с помощью восстановителей сульфидно-известковым методом, при котором в сточные воды переходят сульфид натрия Na_2S , гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сероводород H_2S , а также продукты распада белков, особенно от разрушения кератина волоса. Сульфид натрия очень опасный компонент, даже в малых концентрациях. Очистка от него сточных вод – тоже непростая задача. Альтернативным вариантом сульфидно-известковому способу является окислительное обезволаживание.

Преимущество окислительного обезволаживания заключается в отсутствии в сточных водах сульфида натрия, и в воздухе – сероводорода. В качестве окислителей могут быть использованы различные хлорсодержащие вещества, органические и неорганические перекисные соединения.

На Кафедре химической технологии НТИ МГУДТ были разработаны и запатентованы технологии окислительного обезволаживания. В основе окислительного обезволаживания лежит реакция разрушения дисульфидной связи волоса.

Окислительное расщепление дисульфидной связи и возникновение цистеиновой кислоты интенсифицируют гидролиз пептидных связей в кератине, что в конечном итоге способствует деструкции кератина волоса. Поскольку при этом способе волос разрушается до пептидов и аминокислот, то они попадают в сточные воды, значительно их загрязняя [1].

Принципиально отличается от этих двух способов обезволаживания кожевенного сырья, приводящих к разрушению волоса и переходу продуктов распада в раствор (и соответственно в сточные воды), способ обезволаживания с помощью энзимов.

В основе обезволаживания кожевенного сырья энзимами лежит способность последних растворять глобулярные белки (альбумины, глобулины, мукоиды, мукополисахариды и др.) образующие соединительную ткань, находящуюся на границе между волосом и дермой и таким образом разрушать между ними связь.

При этом сам волос остается неповрежденным, сохраняющим все свои уникальные свойства. Особенно это важно для кожевенного сырья, имеющего ценные виды волоса: для свиных шкур, козлины, овчины и др.

В настоящее время известно множество ферментных препаратов, обладающих обезволаживающим действием, но способность воздействовать на дерму шкуры животного многих из них до сих пор не известна. Нами было изучено влияние ферментных препаратов: протосубтилин Г-3Х (бактериальной протеазы), протакрин (грибковой протеазы), протеаза JW-2 и их смесей на дерму шкуры животного. Объектами исследования были шкуры крупного рогатого скота, овчина, козлина. Обезволаживание проводилось после отмоки и мездрения сырья ванным и намазным способом. При этом концентрация ферментных препаратов составляла в намази - 30г/л и в растворе - 1г/л, рН 9-10, температура 38°C. Разрушение дермы определяли по выплавлению желатина. При исследовании шкур крупного рогатого скота были получены следующие результаты: содержание выплавившегося гольевого вещества при использовании протосубтилина Г-3х, протакрина, протеазы JW-2 составило соответственно: 72%, 74%, 85% ванным способом обезволаживания, и 82%, 84%, 89% намазным способом обезволаживания при выплавлении 66% гольевого вещества из шкуры, не подвергшейся обезволаживанию. При исследовании свиных шкур, овчины, козлины, получены аналогичные зависимости.

Из проведенных исследований стало ясно, что наибольшим разрушающим действием на коллаген из исследованных энзимов обладает протеаза JW-2, наименьшим – протакрин. Кроме того, проводились эксперименты по обезволаживанию шкур разных видов сырья смесями энзимов, поскольку известно, что разные энзимы, обладая различными активностями и воздействуя на различные компоненты волосяной сумки, обезволаживают

сырье лучше. В результате была выбрана оптимальная для обезволашивания смесь ферментов (протакрин: протосубтилин Г-3Х: протеаза JW-2) на основании времени обезволашивания и исследований по разрушению структуры дермы. Обезволашивание шкур комплексом энзимов проходит значительно эффективнее и быстрее.

Применение энзимов для обезволашивания кожевенного сырья корректирует проведение последующих процессов кожевенного производства, в частности процесса зольения. В процессе зольения возможно снизить концентрацию извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 8-10 г/л (вместо 16-20 г/л) и концентрацию сульфида натрия Na_2S до 2-3г/л (вместо 8-10г/л). Небольшая дозировка сульфида натрия необходима для гарантированного обезволашивания шкур.

Снижение расхода извести и сульфида натрия в зольной жидкости приводит к существенному улучшению отработанных жидкостей и сточных вод кожевенных заводов [2].

Проведено сравнение показателей отработанных сточных вод при традиционном сульфидно-известковом обезволашивании и опытном энзимном. Результаты представлены в табл.1

Таблица 1 - Сравнение показателей сточных вод

Показатель	Энзимный метод	Сульфидно-известковый метод
Взвешенные вещества, г/л	10,0	37,0
Сухой остаток, г/л	30,8	76,0
Сульфиды, г/л	0,8	5,3
Гидроксид кальция, г/л	4,0	11,1
ХПК, мг/л	14000,0	56000,0
БПК, мг/л	8029,4	30000,0

Как видно из табл.1 экспериментальный метод позволяет снизить количество взвешенных веществ в сточных водах в 3,7 раза, которые представляют собой растворимые коллоиды. Это объясняется снижением продуктов распада белкового вещества волоса и эпидермиса, т.к. волос удаляется механически. Сухой остаток, характеризующий содержание минеральных соединений и некоторых органических, снижается более чем в два раза, благодаря значительному снижению рабочих концентраций сульфида натрия и гидроксида кальция

Экспериментальная технология позволяет в 6-6,5 раз снизить токсичность технологических растворов, и соответственно сточных вод за счет снижения содержания сульфидов. Содержание трудноудаляемого шлама (осадка гидроксида кальция) снижается в 2,8 раз. Традиционные зольные системы, кроме перечисленных веществ, содержат продукты распада кератина, образующиеся при разрушении волоса. Данные вещества определяются обобщенными показателями ХПК, БПК (химическое и биологическое потребление кислорода). Снижение этих показателей при применении экспериментальной технологии происходит в 4 раза по химическому и 3,8 раза по биологическому потреблению кислорода.

Таким образом, перспективным, в свете современных требований экологии, является выработка кож с использованием биологически активных препаратов.

Список использованных источников

1. Г.И. Стешов, О.Э. Кошелева, Н.В. Шпак. Технология производства хромовых кож с использованием пероксидно-щелочного обезволашивания кожевенного сырья/ Учебное пособие для изучающих технологию кожи и меха, Новосибирск, изд-во НИПКиПРО, 2000. – 71с.
2. Б.М. Душин, В.И. Григорьева, Л.А. Фридман. Методы очистки сточных вод кожевенных заводов. – М.: Легкая индустрия, 1978 .- 96с.