

DEVELOPMENT OF LOW WASTE BIOTECHNOLOGIES OF ELASTIC LEATHER MATERIALS PRODUCTION

A. Danylkovych, V. Lishchuk

Kyiv National University of Technologies and Design

Key words:

*Low-waste energy-saving biotechnologies
Soaking-liming
Combined tanning
Leather semi-finished products*

Article history:

Received 14.09.2017
Received in revised form 05.10.2017
Accepted 27.01.2017

Corresponding author:

A. Danylkovych

E-mail:

npnuht@ukr.net

DOI: 10.24263/2225-2924-2017-23-5-1-8

ABSTRACT

Based on studies of the kinetics of diffusion of technological solutions into the structure of leather raw materials and semi-finished products and desorption of globular proteins from raw materials, the conditions of alkaline processing of leather and combined structure-setting are established. The energy-saving biotechnologies for soaking-liming and chromium-titanium tanning of leather raw materials have been developed after reducing the processing time twice and increasing the yield of the area of the elastic material to 2%.

РОЗРОБКА МАЛОВІДХОДНИХ ЕНЕРГООЩАДНИХ БІОТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ЕЛАСТИЧНИХ ШКІРЯНИХ МАТЕРІАЛІВ

А.Г. Данилкович, В.І. Ліщук

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті на основі досліджень кінетики дифузії технологічних розчинів у структуру шкіряної сировини і напівфабрикат та десорбції глобулярних білків із сировини встановлено умови її лужної обробки й комбінованого структування. Розроблено енергоощадні біотехнології відмочування-зоління шкіряної сировини і хромсинтантанідного дублення при скороченні тривалості обробки у два рази та підвищенні виходу площі еластичного матеріалу до 2%.

Ключові слова: *маловідходні енергоощадні біотехнології, відмочування-зоління, комбіноване дублення, шкіряний напівфабрикат.*

Постановка проблеми. У зв'язку з великою різноманітністю шкіряної сировини, багатостадійністю технологічних процесів її переробки, а також вимогами до комплексу властивостей еластичних матеріалів існує актуальна

проблема розробки інноваційних технологій на окремих стадіях їх формування. Це обумовлено тим, що на кожній стадії технологічного циклу створюється специфічна структура шкіряного напівфабрикату, яка суттєво визначає ефективність проведення всіх наступних стадій і кінцеві властивості матеріалу. При цьому особлива роль належить біотехнологічним процесам відмочування шкір тварин, лужного зневолошування-зоління шкіряної сировини, дублення отриманого шкіряного напівфабрикату.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У процесі відмочування-зоління шкіряної сировини різних видів консервування використовується широкий асортимент хімічних реагентів, у тому числі екологічно шкідливих і біологічно-активних добавок за різних технологічних умов виконання цих процесів.

З цією метою в [6] для шкіряної сировини різних методів консервування використано карбонат натрію, неіоногенну поверхнево-активну речовину (ПАР) і протеолітичні ферменти. На основі проведених досліджень авторами встановлена тривалість відмочування шкір великої рогатої худоби (ВРХ) при температурі 23° С, яка для сировини мокросолоного консервування є в два рази тривалішою за парні шкіри. При цьому контроль процесу проводився за збільшенням маси шкір і властивостей відпрацьованого технологічного розчину.

У [2] досліджено вплив трьох лужних протеаз TanG, LimeG і FP50 на процес відмочування шкіряної сировини. Встановлено, що поєднання ферментів TanG і LimeG дає синергетичний ефект при відмочуванні за оптимальних значень температури і рН середовища. При цьому в стічних водах зменшується концентрація завислих частинок і біологічне та хімічне споживання кисню.

Якісне проведення процесів відмочування-зоління шкіряної сировини є необхідною умовою для формування шкіряних матеріалів. При цьому процес дублення передбачає ефективне виконання фізико-хімічного структурування з використання широкого асортименту хімічних реагентів при їх комбінації [3]. Для отримання шкіряних матеріалів з підвищеною гідротермічною стійкістю необхідно використовувати не менше двох реагентів різної природи. В [1] досліджено вплив дубильної композиції на процес структурування напівфабрикату з сировини козлини. Продублений напівфабрикат при зменшеній витраті сполук хрому характеризується вищою за 100° С температурою гідротермічної стійкості (T_{TC}). При цьому вміст оксиду хрому в стічних водах знизився до 0,17 г/дм³. Отримані одягові шкіри відзначалися рівномірним розподілом сполук хрому в товщині напівфабрикату, підвищеною еластичністю і шовковистою лицьовою поверхнею.

Отже, незважаючи на екологічну шкідливість сполук хрому, повністю виключити їх з технологічного процесу неможливо [4] при формуванні еластичних шкіряних матеріалів з комплексом високих пружно-пластичних характеристик. Слід відзначити, що при використанні ферментних препаратів проявляється сильний специфічний вплив на структуру і властивості шкіряних матеріалів, що вимагає ретельного контролю технологічного процесу.

Мета статті: дослідження колоїдно-хімічних процесів відновлення структури консервованої шкіряної сировини великої рогатої худоби та її консолідація для виготовлення еластичних шкіряних матеріалів.

Завдання з дослідження:

- відновлення структури консервованої шкіряної сировини до нативного стану;
- комбінованого структурування шкіряного напівфабрикату з використанням танідів мімози;
- розробки технологій відмочувально-зольних процесів і комбінованого хромсінтантанідного дублення шкіряного напівфабрикату.

Викладення основних результатів дослідження. Для дослідження була використана шкіряна сировина великої рогатої худоби мокросоленого консервування — шкури бичка, скомплектована у лабораторні партії. Сорбцію лужного розчину дермою і десорбцію глобулярних білків та хлориду натрію визначали ваговим методом, ступінь структурування шкіряного напівфабрикату — гідротермічною стійкістю за температурою початкового скорочення зразка при швидкості нагрівання $2\text{—}3^\circ\text{C/хв}$.

Структурні зміни напівфабрикату після відмочування, зоління, ферментної обробки та дублення визначали безпосередньо на електронному мікроскопі «РЕММА-102» (Україна) [5].

Шкіряна сировина при відмочуванні-золінні характеризується глибокими структурними перетвореннями, обумовленими результатами руйнування амідних міжмолекулярних зв'язків у результаті десорбції глобулярних білків та інших компонентів дерми. Цьому сприяє як склад технологічного розчину, так і умови його взаємодії з колагеном дерми. Результати дослідження впливу температури і концентрації карбонату натрію при співвідношенні сировина/робочий розчин 1,0/1,5 на ефективність відновлення водного балансу парної сировини наведено на рис. 1. Слід відзначити, що температура лужної обробки шкіряної сировини 28°C є критичною, оскільки при подальшому підвищенні температури обробки відбувається деструкція колагену дерми.

З наведених даних видно, що ступінь поглинання води зразками консервованої сировини інтенсивно збільшується протягом 2,5 год при наступному сповільненні. З підвищенням температури з 20 до 28°C вологопоглинання зразків збільшується на 5% при вмісті у робочому розчині Na_2CO_3 4 г/л порівняно із зразками, обробленими за відсутності лужного реагенту. При підвищенні концентрації Na_2CO_3 до 12 г/л за температури 20°C вологовміст зразків досягає лише 65%. Отже, вологовміст консервованої шкіряної сировини ефективніше відновлюється для парної сировини при температурі відмочування 28°C і вмісту Na_2CO_3 у робочому розчині 4 г/л протягом 5 год.

При відновленні вологовмісту шкіряної сировини одночасно відбувається десорбція консервантів, зокрема NaCl , і глобулярних білків у робочий розчин (рис. 2). Кінетика цього процесу аналогічна залежності вологовмісту від тривалості відмочування шкіряної сировини. Підвищення температури активізує процес десорбції глобулярних білків у робочий розчин на 20%. При цьому в результаті відновлення водного балансу структури зразків шкіряної сировини при температурі 28°C вона одночасно ефективніше звільнюється від NaCl , концентрація якого у робочому розчині досягає 140 г/л через 8 год.

Отже, підвищення температури процесу відмочування шкіряної сировини на 8°C дає змогу зменшити концентрацію Na_2CO_3 у робочому розчині у три

рази і тривалість його взаємодії з сировиною щодо традиційної технології на 37—39% протягом 5—5,5 год.

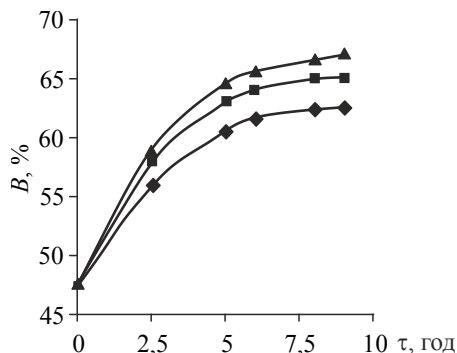


Рис. 1. Залежність вологовмісту шкіряної сировини від тривалості відмочування при температурі, °С:

1, 2 — 20; 3 — 28 і Na_2CO_3 , г/л:

1 — немає; 2 — 12, 3 — 4

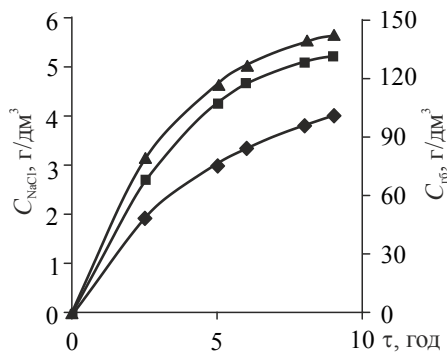


Рис. 2. Кінетика десорбції глобулярних білків (1, 2) і NaCl (3) при температурі, °С:

1 — 20; 2, 3 — 28

Найбільші структурні перетворення у колагені дерми відбуваються під час зневолошування-зоління з використанням Na_2S і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 3). Як видно з рис. 3, сира шкура після відмочування має консолідовану волокнисту структуру (рис. 3а), окремі фібрили і елементарні волокна якої об'єднані у пучки, між якими існують порожнини, заповнені після відмочування робочим розчином. Під дією лужних реагентів при подальшому золінні структура дерми стає більш однорідною, гомогенною (рис. 3б) і активною для подальших технологічних обробок.

У результаті проведених комплексних досліджень процесів лужної обробки консервованих шкур тварин розроблена технологія відмочувально-зольних процесів (ВЗП) шкіряної сировини ВРХ, яка суттєво відрізняється від раніше існуючої меншими витратами хімічних реагентів і води, тривалістю обробки сировини, економією електричної енергії й екологічною ефективністю (табл. 1). Розроблена технологія реалізується при підвищеній температурі на 8—10° С. При цьому технологія передбачає обробку шкіряної сировини у дві стадії при швидкості обертання рухомого апарата 6—7 хв^{-1} . На початку обробки сировини виконується її промивання при втраті, % маси сировини: води — 100 і Na_2CO_3 — 0,25 протягом 0,5 год.

Для відмочування сировини в апарат дозують, мас. %: вода — 80, неіоногенна ПАР — 0,15, Na_2CO_3 — 0,1. Через одну годину розчин зливається. Друге відмочування суміщається із золінням при поступовому додаванні реагентів, мас. % сировини: вода — 80, Na_2CO_3 — 0,4, неіоногенна ПАР — 0,2; через 0,5 год дозують ферментний препарат Basozim S-20 — 0,3; через 2,5 год NaHS — 0,2; через 1 год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 0,3, аміний препарат Mollescal LC — 1,0; через 1 год вміст NaHS збільшують до 0,9, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 1,3 і додають Na_2S — 0,6; ще через 1 год концентрацію Na_2S і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ підвищують відповідно до 1,2 і 3,3. При цьому режим обертання апарата періодичний, хв : протягом першої години — 30, другої — 10, у наступні години — по 5,

перед завершенням процесу — 30. Загальна тривалість зоління 10 год. Отриману голину промивають з поступовим зниженням температури до 20—22° С.

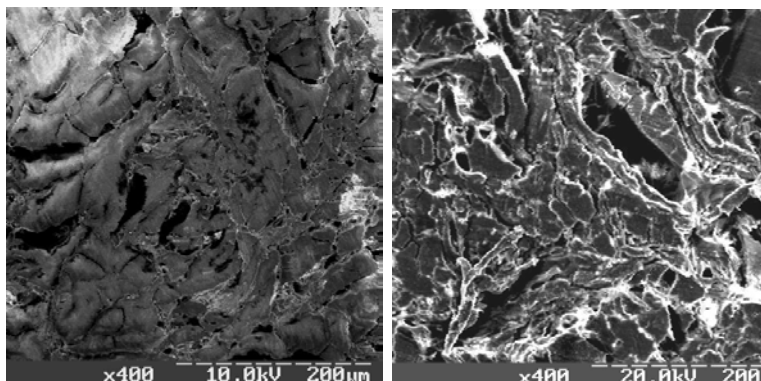


Рис. 3. Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу дерми шкіри: а — після відмочування, б — після зоління

Аналіз властивостей напівфабрикату лужної обробки (табл. 2) показує, що після завершення зоління сформований напівфабрикат за розробленою технологією характеризується показниками, величини яких практично не відрізняються від раніше існуючих технологій. Однак дещо менше витоплення желатину із зеленої голини свідчить про вищу термостійкість колагену дерми, отриманої за розробленою технологією.

Таблиця 1. Характеристика розробленої технології відмочувально-зольних процесів переробки мокросолоної сировини

Показник	Технологія ВЗП	
	розроблена	існуюча
Матеріаловитрати, кг/т	78,0	129,3
у т. ч.: Na ₂ S + NaSH	12,0 + 9,0	29,5
Ca(OH) ₂	33,0	80,8
Витрата води, м ³ /т	4,8	11,5
Тривалість загальна, год	19,0	44,5
- відмочування	5,0	8,5
- зоління	13,0	34,0
- промивання	1,0	2,0
Споживання електричної енергії, кВт/т	20,6	38,3

Таблиця 2. Фізико-хімічні показники зеленої голини

Показник	Технологія ВЗП	
	розроблена	існуюча
Ферментно-термічна стійкість, хв	53,0	51,0
Витоплення желатину при 57° С, %	10,7	12,5
Деформація голини, %, при навантаженні, кПа		
1	12,0	6,0
5	32,0	25,0
- пружна	29,0	41,0
- залишкова	39,0	27,0

Поряд з цим за пружно-пластичними властивостями зелений напівфабрикат, одержаний за розробленою технологією, характеризується підвищеною деформаційністю менш щільних периферійних ділянок шкіри і меншими значеннями пружної деформації. Це сприятиме формування шкіряного матеріалу з підвищеним виходом площі.

Таким чином, результати дослідження процесів відмочування—зоління шкіряної сировини, аналізу ефективності розробленої технології, у тому числі властивостей зеленого напівфабрикату, вказують на можливість раціонального використання отриманого напівфабрикату. Для ефективного проведення наступного технологічного процесу хімічного структурування зелений напівфабрикат підлягає знезоленню, ферментній і кислотно-сольовій обробкам.

Для дублення шкіряного напівфабрикату раніше, в основному, використовували сполуки хрому в заздалегідь приготовленому розчині при рН 3,0—3,3. При цьому переважно дифундують у структуру колагену дерми діядерні гідроксосульфатохромові комплекси (ГСХК) катіонної форми, що взаємодіють з іонізованими карбоксильними групами у внутрішній сфері при підвищенні рН системи, утворюючи міжмолекулярні зв'язки, що забезпечують процес хімічного структурування колагену дерми. Однак для ефективного проведення цього процесу необхідно повільно підвищувати рН середовища. При використанні ГСХК аніонної форми, які додаються в технологічний розчин у сухому диспергованому стані, вони поступово переходять у катіонну форму завдяки виходу сульфогруп із внутрішньої у зовнішню сферу комплексів. При цьому свіжоутворені сполуки ГСХК активніше взаємодіють з карбоксильними групами колагену дерми, внаслідок чого скорочується тривалість його хімічного структурування.

Поряд з карбоксильними функціональними групами в процесах його структурування можуть брати участь і аміногрупи поліпептидних ланцюгів біополімеру. Зокрема, при використанні як структуруючого агента танідів, молекули яких містять велику кількість гідроксильних груп кислого характеру, можуть утворювати значну кількість водневих міжмолекулярних зв'язків з колагеном і виконувати також функцію активного наповнювача. Враховуючи розміри частинок танідів, які порівняно з ГСХК мають суттєво більші розміри і меншу дифузійну здатність, вони використовуються після попередньої фіксації структури колагену дерми низькомолекулярними реагентами, такими як формальдегід, поліфосфати натрію, ГСХК та ін. При цьому швидкість дифузії танідів у структурований колаген дерми суттєво залежить від виду їх походження.

Як свідчать результати дослідження дифузії танідів у попередньо структурований ГСХК напівфабрикат (рис. 4) з витратою 1,6% його маси товщиною 3,0 мм, швидкість дифузії танідів мімози через 16 год більша порівняно з танідами верби на 20%, а їх суміш з синтетичним дубителем БНС за цей час забезпечує наскрізну дифузію. Цей ефект може бути обумовлений дезагрегуючим впливом синтану БНС на частинки танідів і, відповідно, зменшенням їх розмірів.

Дослідження впливу виду танідів на структурування напівфабрикату (рис. 5) показують, що попередньо стабілізована структура напівфабрикату ГСХК при

подальшій взаємодії з танідами поліфенольного типу характеризується підвищеним ступенем його структурованості. При цьому характер залежності $T_{гс}$ від тривалості процесу структурування адекватний кінетиці дифузії танідів у структуру напівфабрикату.

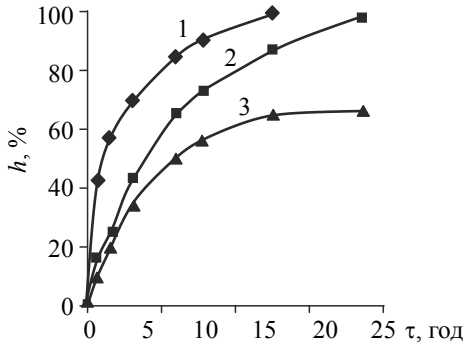


Рис. 4. Кінетика дифузії у структурований напівфабрикат танідів: 1 — мімоза/БНС = 4/1, 2 — мімоза, 3 — верба

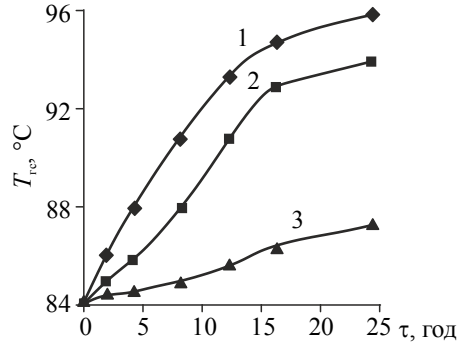


Рис. 5. Залежність $T_{гс}$ структурованого напівфабрикату від тривалості його взаємодії з танідами: 1 — мімоза/БНС = 4/1, 2 — мімоза, 3 — верба

Еволюція структурних перетворень колагену дерми добре відображається на мікроскопічних зображеннях поперечного перерізу шкіряного напівфабрикату на різних стадіях його обробки (рис. 6). Як видно з рис. 6а, пучки волокон колагену дерми після ферментної обробки знезоленого напівфабрикату злипаються. При цьому між ними чітко проявляються пори.

Після структурування колагену дерми ГСХК чітко виявляється поділ пучків волокон на елементарні волокна (рис. 6б) зі збільшенням кількості пор і зменшенням їх розмірів. Після хромсинтантанідного структурування колагену дерми менш чітко проявляються особливості досліджуваної структури зразків навіть при $\times 2500$ разів (рис. 6в). При цьому виявляються тільки макропори.

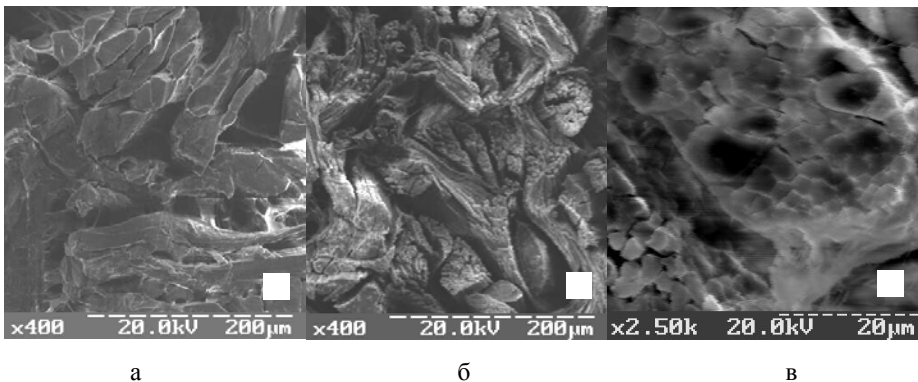


Рис. 6. Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу напівфабрикату: а — ферментної обробки, б — дубленого ГСХК, в — хромсинтантанідної обробки

Отже, одержані результати кінетики дифузії суміші танідів мімози і синтану БНС у співвідношенні 4:1 і досягнутою порівняно високою гідротермічною стійкістю структурованого колагену дерми та електронно-мікроскопічних досліджень дають підстави для використання розробленого хромсинтантанідного дублення у технологіях обробки шкіряного напівфабрикату.

Ефективність проведення структурних перетворень отриманого напівфабрикату на стадії дублення визначається станом сформованої структури на попередніх біотехнологічних обробках шкіряної сировини. Разом з тим раціональне використання хімічних реагентів також залежить від особливостей структури шкіряного напівфабрикату та інноваційного рівня технології, що розробляється. На основі комплексу попередніх науково-технічних досліджень було розроблено комбіновану технологію хромсинтантанідного дублення (ХСТ). Про переваги розробленої технології свідчать результати її порівняння з промисловою технологією (ХСТ-П) (табл. 3).

Технологія ХСТ дублення напівфабрикату передбачає переддубильну обробку електролітостійкою жировою емульсією. Для забезпечення ефективної дифузії танідів у структуру напівфабрикату товщиною 2,4 мм, його після кислотньо-сольової обробки попередньо структурують ГСХК із суттєво меншою витратою порівняно з технологією ХСТ-П. Перед обробкою напівфабрикату синтином БНС з витратою 2,5% дубильних речовин маси напівфабрикату в барабан заливають жирову емульсію, а потім додають порошок танідів.

Таблиця 3. Характеристика технології дублення та властивості шкіряного напівфабрикату

Показник	Технологія дублення	
	ХСТ	ХСТ-П
Витрата, % маси зеленого напівфабрикату, ОСХ	1,6	2,4
- електролітостійкого жиру	3,0	—
- хлориду натрію	4,5	6,0
- води	50/120	100/120
- танідів мімози	10	12
Тривалість загальна, год	24,0	10 ¹ /42
Поглинання ОСХ, % початкової маси	98,0	89,3
Температура гідротермічної стійкості, °С	85,0	87,0
Вихід площі, % площі голини	96,7	95,0
Споживання електричної енергії, кВт/т	144,0	196,0

¹Тривалість підготовки до ХСТ дублення

Отже, розроблену технологію, що відзначається скороченням витрат сполук хрому на 33,0%, можна розглядати як екологічно орієнтовану. Ця технологія забезпечує зменшене споживання електроенергії на 26% та більший на 1,7% вихід площі шкіряного матеріалу.

Висновки

У результаті досліджень структурних перетворень шкіряної сировини у колоїдно-хімічних процесах під дією лужних реагентів відбувається звільнення колагену дерми від консервувальних реагентів і глобулярних білків,

що сприяє доступності гідрофільних функціональних груп до взаємодії з хімічними реагентами. Встановлено умови лужної обробки шкірної сировини мокросолоного консервування, при яких колоїдно-хімічний стан сировини за обводненням наближається до первинного парного її стану. Це відбувається при температурі процесу 26—28° С і скорочені витрат у технологічному розчині в три рази карбонату натрію за наявності ферментного препарату.

Розроблена технологія відмочування-зоління шкіряної сировини великої рогатої худоби відноситься до матеріало-, енергозбережних та екологічно ефективних і забезпечує зменшення витрат хімічних реагентів і води відповідно у 1,6 і 2,3 рази, електричної енергії — у 1,8 рази, тривалості обробки — у 2,3 рази.

Встановлено симбатне підвищення $T_{гс}$ шкіряного напівфабрикату із ступенем дифузії структуруючих реагентів в процесі їх взаємодії. Розроблена технологія дублення напівфабрикату з сировини великої рогатої худоби характеризуються порівняно з існуючою технологією на публічному АТ «Чинбар» зменшено витратою сполук хрому (III) в 1,5 рази для шкіряних матеріалів хромсинтантанідного дублення. Одночасно тривалість технологічного циклу процесу дублення скорочується у два рази і зменшується витрата електричної енергії на 36%.

Розроблені технології відмочувально-зольних процесів і комбінованого хромсинтантанідного дублення забезпечують підвищення виходу площі натурального шкіряного матеріалу до 2% і відповідають міжнародним стандартам ISO 9001 «Системи управління якістю. Вимоги» та ДСТУ ISO 14001 «Системи екологічного керування. Вимоги та настанови щодо застосування».

Враховуючи технологічну і екологічну ефективність розроблених технологій відмочувально-зольних процесів обробки шкур великої рогатої худоби і напівфабрикату, можна вважати їх перспективними для впровадження на шкіряних промислових підприємствах.

Література

1. Enhancement of chromium uptake in tanning process of goat garment leather using nanocomposite / L. Min, M. Jianzhong L. Bin, G. Dangge, Z. Jing // *J. of Cleaner Production*. — 2016. — V. 133. — P. 487—494.
12. Greener approach to efficient leather soaking process: role of enzymes and their synergistic effect / Ma Jianzhong, Hou Xueyan, Gao Dangge *et al.* // *J. of Cleaner Production*. — 2014. — V. 78. — P. 226—232.
3. Hui C.A cleaner chrome-free tanning regime: Sulfonated urea-phenol-formaldehyde condensed polymer and ferrous sulfate tanning / C. Hui, G. Jun, S. Zhihua // *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* — 2011. — V. 106. — P. 18—24.
4. Krishnaraj K. Effect of chromium and tanning method on the drape of goat suede apparel leathers / K. Krishnaraj, P. Thanikaivelan, B. Chandrasekaran // *Amer. Leather Chem. Assoc.* — 2010. — V. 105. — P. 71—83.
5. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ [Текст] / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин; пер. с англ. Р.С. Гвоздоверр, Л. Ф. Комоловой. — Москва : Мир, 1984. — Т. 1. — 343 с., Т. 2. — 351 с.
6. The mechanisms of effective soaking: Fresh and brine-cured hides / Stockman G., Didato D., Steele S. *et al.* // *World Leather*. — 2010. — V. 23. — P. 31—35.