

**ОБЕЗВОЛАШИВАНИЕ КОЖ С ПРИМЕНЕНИЕМ
СИНТЕЗИРОВАННЫХ СЕРОФТОРСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ
ИЗ ОТХОДОВ ФОСФОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**SKINS UNHAIRING BY USE
OF SYNTHESIZED SULFUR-FLUORINE-CONTAINING SOLUTIONS
FROM PHOSPHORIC INDUSTRY WASTE**

С.Б. БАЙЖАНОВА, Х.Р. САДИЕВА, Г.Б. ДЖУМАБЕКОВА
S.B. BAYZHANOVA, H.R. SADIEVA, G.B. DZHUMABEKOVA

(Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Казахстан)
(South-Kazakhstan State University named after M. Auezov, Kazakhstan)
Email: baizhanova_75@mail.ru

Рассмотрено получение серофторсодержащего раствора из абсорбционных отходов фосфорного производства для процесса обезволашивания кожевенного сырья. Исследованы физико-механические свойства кож.

The article considers a sulfur-fluorine-containing solution from absorption waste of phosphoric production for hide unhairing process. Physical-mechanical properties of skins have been researched.

Ключевые слова: суспензия, кожевенное сырье, отходы фосфорной промышленности.

Keywords: suspension, hide, phosphoric industry waste.

Ведущая роль в экономике Казахстана отводится интенсивному развитию нефтегазовой промышленности. Наличие в основной массе углеводородного сырья большинства месторождений Западного Казахстана агрессивных серосодержащих соединений создает трудности при добыче, транспортировке, хранении и его переработке (обессеривание нефти и нефтепродуктов).

Одним из крупных месторождений нефтегазового сырья Республики является Тенгизское месторождение. Тенгизская нефть представляет собой легкий высококачественный продукт, однако она является высокосернистой. Содержание сероводорода в ней колеблется от 20 до 30% (по объему количество общей серы составляет около 1 масс. % меркаптанов, сульфидов и дисульфидов – до 0,1 масс %).

В процессе обессеривания нефти происходит расщепление сероорганических соединений с образованием сероводорода, большая часть которого улавливается и перерабатывается в элементарную серу. При годовой производительности 3 млн. тонн стабильной сырой нефти ежедневно вырабатывается около 1000 т серы. На площадке Тенгизского комплекса хранения серы скопилось более 5 млн. тонн. Неизбежным следствием этого является техногенное воздействие скопившейся элементарной серы и сероводорода на объекты окружающей среды.

Сера является ценным сырьем для получения органических и неорганических тиосоединений. С каждым годом возрастает потребность в таких тиосоединениях, как сульфиды, полисульфиды и тиосульфаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов, широко применяе-

мых в химической, кожевенной, металлургической промышленности, в сельском хозяйстве в качестве серосодержащих фунгицидов [1].

Предлагаемый нами серосодержащий обезволашивающий раствор, полученный из нефтяных отходов Тенгизского месторождения, можно применять в процессе обезволаживания намазным способом при производстве кож из мелкого сырья. Ослабление связи волоса с дермой достигается нанесением на бахтармянную сторону шкуру смеси сульфида и полисульфида кальция с фторидом кальция. Во время последующей пролежки сырья гидроксильные и сульфогидрильные ионы диффундируют через толщу шкуры до корней волос, взаимодействуют с белковыми веществами граничных слоев между волосом и дермой, ослабляя связь между ними. После этого шерсть может быть удалена со шкуры механическим способом.

По традиционной методике с целью предотвращения бактериального повреждения сырья применяют антисептики – гексафторсиликат натрия – Na_2SiF_6 . В использованном растворе имеется фторид кальция, который при отмоке сырья действует как антисептик.

В данной работе для процессов обезволаживания и золения применялся синтезированный раствор из отходов переработки фосфоритов Каратауского месторождения Жамбылской области и нефтяной серы Тенгизского месторождения. Обезволаживающий раствор – как серосодержащий продукт и химический реактив – малотоксичный, используется как профилактическое средство общего назначения, не имеющее аналогов среди используемых в настоящее время препаратов.

Техногенными отходами при переработке фосфоритов Каратауского месторождения являются фторсодержащие абсорбционные суспензии, полученные в результате известковой очистки отходящих газов в производстве минеральных удобрений и кормовых добавок. В настоящее время суспензия сбрасывается

в шламонакопитель, а после естественного высыхания отходов извлекается из него и складывается на открытой площадке, что создает непосредственную угрозу загрязнения природной среды за счет выветривания. Кроме этого, производители минеральных удобрений несут убытки от нерационального использования извести, из которой изготавливаются известковые абсорбенты.

Отработанная известковая суспензия является ценным сырьем для получения органических и неорганических тиосоединений: сульфидов, полисульфидов и тиосульфатов щелочных металлов, широко используемых в различных отраслях промышленности [3].

Создание эффективных технологических процессов переработки техногенного сырья на ценные продукты многоцелевого назначения является, актуальной задачей, решение которой, кроме расширения сырьевой базы, даст значительный экономический эффект.

В лабораториях кафедр «Химия и химическая технология», «Технология и конструирование изделий легкой промышленности» и «Дизайна», в лаборатории нанотехнологических исследований имени А.С. Ахметова Таразского государственного университета имени М.Х. Дулати были проведены исследовательские работы по синтезированию серофторсодержащих отходов химической промышленности Жамбылского региона. На основе фторсодержащей абсорбционной суспензии, полученной в результате известковой очистки отходящих газов в производстве минеральных удобрений, был приготовлен серофторсодержащий обезволаживающий раствор [2]. С целью выяснения целесообразности использования тенгизской серы для получения полисульфидов, сульфидов и тиосульфатов кальция в настоящей работе исследовали кинетику ее растворения. Растворение тенгизской серы в фторсодержащей абсорбционной известковой суспензии показано на рис. 1 (ось абсцисс – время, τ (мин), ось ординат – концен-

трация продуктов, С (г/л); обозначения кривых: концентрация: 1 – моносульфидной серы – сульфид кальция, 2 – тиосульфатной серы – тиосульфат кальция, 3 – полисульфидной серы – полисульфид кальция.).

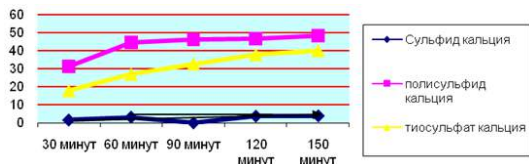


Рис. 1

Из рис. 1 видно, что получение сульфидов, полисульфидов и тиосульфатов кальция возрастает по времени.

Также были определены фосфат-ионы – PO_3^{4-} , фтор-ионы – F^- химическими и ИК-спектроскопическими методами анализа.

Концентрация фосфат-ионов по времени возрастает, концентрация фтор-ионов также сначала возрастает, потом идет на снижение. Объяснить этот процесс можно взаимодействием тенгизской серы с фторсодержащей абсорбционной известковой суспензией, в результате чего имеет место получение новых серофторсодержащих продуктов. Химические анализы подтверждаются ИК-спектроскопическим методом анализа (рис. 2 – ИК-спектр полученных продуктов; ось абсцисс – частота колебаний (см^{-1}), ось ординат – пропускание (%)).

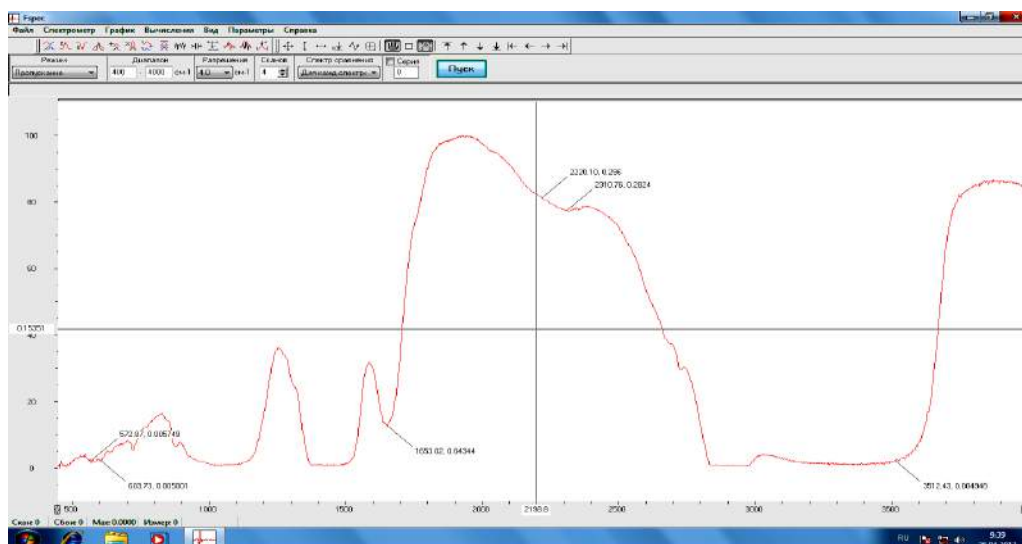


Рис. 2

На рис. 2 ИК-спектры проявляются в виде трех широких полос различной интенсивности, характерных для фторида кальция в области 572 см^{-1} , 1653 см^{-1} , 2220 см^{-1} , что подтверждают результаты химических анализов.

Предлагаемый препарат лишен указанных недостатков, и таким образом его потенциальный рынок остается практически свободным. Нами разработан новый и оригинальный способ получения серосодержащих и серофторсодержащих препаратов для процесса обезволашивания кож на

основе нефтяной серы и подана заявка на инновационный патент.

Цель обезволашивания – ослабление связи волоса и эпидермиса с дермой, и механическое удаление волоса на шерстегонных машинах или вручную и полное разрушение его. В зависимости от вида применяемых химических материалов обезволашивание может быть восстановительное, ферментативное и окислительное. В результате обезволашивания голье переводится в состояние, близкое к нейтральному, уменьшается его набухание, уменьшается содержание в голье солей кальция.

Обезволашивание намазью применяется для переработки мелких шкур крупного рогатого скота, овчины и козжих шкур, предназначенных для одежных, галантерейных и технических изделий. После отмоки шкуры подвергаются обезволашиванию способом зольения или намазью по бахтарме. В обоих случаях применяются известь и сернистый натрий [4].

В нашей работе показана возможность успешного использования для обезволашивания и зольения синтезированный серофторсодержащий препарат. Сырье (например, овчину) обрабатывают погружением в растворы и нанесением кашицеобразной ферментной намазки со стороны бахтармы.

Для процесса обезволашивания была использована парная шкура овчины. При

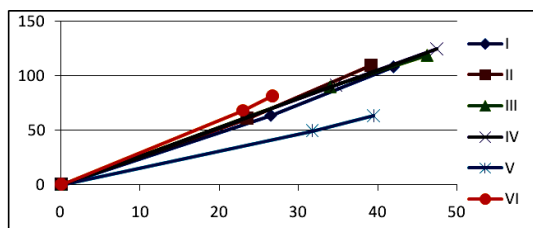


Рис. 3

На рис. 3 (кривая растяжения кожи: абсцисса P_p – нагрузка при разрыве, ордината L – удлинение при разрыве) и 4 (график зависимости относительного удлинения от предела прочности при растяжении: абсцисса – предел прочности при растяжении σ_p , Па; ордината – относительное удлинение ε , мм) представлены физико-механические характеристики образцов овчины из разных топографических участков: кривая растяжения L_0 кожи при разрывной нагрузке P_p ; зависимость предела прочности σ_p при разрыве и относительном ε удлинении. Образцы под номерами I, II отобраны из воротка, III, IV – хребтовой части, V, VI – пол.

Как видно из рис. 3, образцы кож под номерами III и VI обладают высокими прочностными показателями. При нагрузке 90 Н на образец под номером III

проведении исследовательских работ было необходимо исключить влияние топографии кожи на результаты испытаний. Для отбора образцов среднюю пробу брали по методу асимметричной бахромы (МАН). Сущность метода состоит в том, что кожу перпендикулярно хребтовой линии делят на полосы, число которых должно быть кратным числу исследуемых факторов и числу образцов в каждой группе.

Процесс обезволашивания проводили с использованием синтезированного серофторсодержащего раствора по методике получения одежной овчины. Дальнейшие процессы зольения и дубления проводили по типовой методике с применением хромовых дубителей.

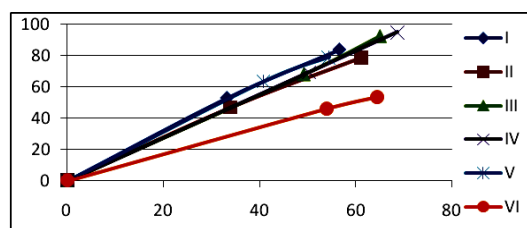


Рис. 4

удлинение при появлении трещин на лицевом слое составило 34 мм, а нагрузка при разрыве составила 119 Н, соответственно удлинение – 46,75 мм. Для образца IV нагрузка при появлении трещин на лицевом слое составила 91,5 Н, удлинение – 34,75 мм; нагрузка при разрыве – 122 Н, удлинение при разрыве – 47,5 мм. Низкий показатель прочностных свойств кожи у образца под номером V: нагрузка при разрыве составила 63,5 Н.

Из рис. 4 видно, что образцы под номерами III и IV имеют высокий предел прочности при растяжении и относительное удлинение. Предел прочности при растяжении образца III 65,02 Па, относительное удлинение – 92,5 %; образца IV предел прочности при растяжении $\sigma_p=68,68$ Па, относительное удлинение $\varepsilon=95\%$. Низкие показатели прочности соответствуют образцам под номерами V и VI.

ВЫВОДЫ

Образцы III, IV, отобранные из хребтовой части кожи, имеют высокие показатели прочностных свойств. Шкуры, которые обезволашивались серофторсодержащим раствором и в дальнейшем были выдублены по типовой методике, отвечают предъявляемым требованиям, имеют хорошие прочностные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Садиева Х.Р., Бишимбаева Г.К.* Получение тиосульфата натрия из тенгизской серы // Тез. и докл. Междунар. симпоз., посвященного 100-летию

со дня рождения академика А.Б. Бектурова. – Алматы, 2001. С. 88...89.

2. *Садиева Х.Р., Джумабекова Г.Б. и др.* Использование серофторсодержащих фунгицидов в агропромышленном комплексе // Мат. Междунар. научн.-практ. конф.: Современные интеграционные приоритеты науки: от исследования до инноваций, посвященной 50-летию Западно-Казахстанского аграрно-технического университета им. Жангир хана. – Ч.1. С. 320.

3. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. – Л., 1961. С.336...338.

4. Справочник кожевника (технология) / Под общ. ред. к.т.н. Н.А. Балберовой. – М.: Легпромбытиздат, 1986.

Рекомендована кафедрой технологии текстильных материалов и изделий легкой промышленности. Поступила 28.11.13.