

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПРОИЗВОДСТВА КОЖИ И МЕХА

APPLICATION OF ELECTROCHEMICALLY ACTIVATED SOLUTIONS IN TECHNOLOGICAL PROCESSES OF LEATHER AND FUR PRODUCTION

Н.Г. ЕВТЕЕВА, О.В. ДОРМИДОНТОВА, А.С. ОКУТИН, О.А. БЕЛИЦКАЯ

N.G. EVTEEVA, O.V. DORMIDONTOVA, A.S. OKUTIN, O.A. BELITSKAYA

(Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))

(Russian State University named after A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art))

E-mail: natali-96.09@yandex.ru; dormidontova-ov@rguk.ru;
okutin-as@rguk.ru; belitskaya-oa@rguk.ru

Целью является разработка технологий выделки кож и меха с применением электроактивированных растворов, позволяющих повысить потребительские свойства и интенсифицировать жидкостные процессы кожевенно-мехового производства.

Основной задачей являлись оценка влияния обработки на структуру и физико-механические свойства дермы шкур крупного рогатого скота и шкур кролика. Для этого использовался комплекс традиционных химических, физико-химических и современных инструментальных методов.

Предложенные технологии позволяют 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.

The aim is to develop technologies of leather and fur dressing with the use of electroactivated solutions, which allow increasing consumer properties and intensifying fluid processes of leather and fur production.

The main objective was to assess the effect of treatment on the structure and physical and mechanical properties of the dermis of cattle and rabbit hides. For this purpose, a complex of traditional chemical, physical and chemical and modern instrumental methods was used.

The proposed technologies allow us to significantly reduce the consumption of chemical materials, primarily calcium hydroxide and sodium sulfide, ensure environmentally acceptable indicators of spent solutions, and reduce the duration of treatment to 10...12 hours.

Ключевые слова: электрохимически активированные растворы, анолит, католит, отмочка, зольение, кожевенное и меховое производство, выделка.

Keywords: electrochemically activated solutions, anolyte, catholyte, soaking, ashing, leather and fur industry, manufacturing.

Введение

В последнее время перед отраслью кожевенно-меховой промышленности поставлен ряд задач, связанных с охраной окружающей среды, направленных на увеличение выпуска готовой продукции и улучшение ее качества. Поставленные задачи тесно связаны с вопросами интенсификации и модернизации технологических процессов производства кожи и меха, которые не могут быть решены без применения новых химических материалов.

Современные технологии этих производств считаются водоемкими, длительными, трудоемкими и экологически небезопасными, так как предусматривают использование значительных количеств воды, извести, аммонийных соединений, хлоридов, сульфатов, солей хрома, большинство из которых не удаляются физико-химическими и биологическими методами и тем самым являются основными источниками загрязнения сточных вод.

До настоящего времени, несмотря на попытки применить различные реагенты для проведения технологических процессов, не удалось полностью исключить или сократить из технологии производства такие токсичные химические материалы, как гидроксид кальция, сульфид натрия, соли хрома, а также биоциды и антисептики.

Поэтому, чтобы устранить эти недостатки, повысить рентабельность и существенно уменьшить количество потребляемых вредных веществ в кожевенно-меховом производстве, необходимо перейти к использованию экологически чистых методов интенсификации технологических процессов [1], [2]. К одному из таких методов можно отнести электрохимическую активацию воды (ЭХАВ). Эта технология дает возможность получать растворы с требуемыми окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами [3...7].

Несмотря на то, что явление электрохимической активации растворов изучают сравнительно давно и к настоящему времени электрохимически активированные растворы уже нашли широкое практическое применение в разных странах в многочисленных областях деятельности [8...14]

для обеззараживания воды, обезжиривания биологических объектов, а относительно применения ЭХА растворов при обработке сырья и полуфабрикатов в кожевенно-меховой промышленности встречаются лишь отдельные публикации и исследования. Существенным плюсом более активного применения ЭХА будет снижение экологической нагрузки кожевенно-мехового производства на окружающую среду и интенсификация технологических процессов производства кожи и меха.

Так как электрохимическая активация растворов сопровождается изменением их химического состава, кислотности и щелочности, значительным повышением реакционной способности. Из исходного малоинерализованного раствора путем электрохимической активации получают многофункциональные растворы, такие как анолит, обладающий дезинфицирующими, стерилизующими и моющими свойствами, и католит, обладающий моющими, и экстрактивными свойствами. Получаемые растворы с требуемыми свойствами целесообразно использовать при проведении процессов производства кожи и меха.

Таким образом, в кожевенно-меховой промышленности, где проблема рационального использования водных ресурсов и химических материалов стоит достаточно остро, использование электроактивированных растворов позволит интенсифицировать процесс обработки перерабатываемого сырья, повысить экологическую безопасность и экономическую эффективность производства.

Методы

За последнее время ЭХА-технологии являются наиболее перспективными, так как характеризуются простотой, универсальностью, эффективностью, экономичностью, а главное – экологической чистотой.

В связи со всем вышеизложенным, разрабатываемая технология основывается именно на применении электроактивированных растворов в технологических процессах кожевенного и мехового производства.

Исследование разделено на несколько этапов:

1) получение электроактивированных растворов (анолит и католит) для дальнейших технологических процессов;

2) применение анолита в выделке меха, а именно в отмоке, пикелевании и дублении и анализ прочностных характеристик шкурок;

3) применение анолита в отмоке кожевенного сырья;

4) применение католита в золении кожевенного сырья.

Для дальнейшего усовершенствования методики необходимы электрохимические установки, позволяющие получать растворы с заданными показателями. Отличительным признаком применения ЭХА растворов является то, что электрохимический синтез химических агентов проходит на месте применения, а это намного дешевле (суммарно) применения покупных химических реагентов, так как в их производство входят затраты на упаковку, перевозку, хранение и приготовление.

Традиционными материалами для проведения отмоки являются карбонат натрия, различные ПАВ и биоциды, для золенин – сульфид натрия и гидроксид кальция.

Результаты и обсуждения

Экспериментальное проведение процессов выделки шкурок кролика пресно-сухого метода консервирования проводилось по следующей схеме:

Шкурку кролика разделили пополам по хребтовой линии, затем провели отмоку.

Контроль процесса осуществляли с помощью редуказной пробы, количество микроорганизмов в 1 г образца и в 1, и во 2 группе было в норме и составило около $20 \cdot 10^6$, при этом обводнение образца осуществляется за 4 часа. Далее провели мездрение, затем пикелевание. Контроль осуществляли через определение рН раствора и пробой на сушинку. Дубление проводили добавлением сухого хромового дубителя основностью 33% в пикельный раствор и контролировали по температуре сваривания. Температура сваривания обоих образцов была не ниже 65°C , в соответствии с ГОСТ 2974–75 "Шкурки кролика меховые выделанные. Технические условия". После дубления провели отжим, пролежку, жирование, откатку, разбивку.

При этом в контрольной группе 1 выделку провели стандартно, в опытной группе 2 – заменили воду в отмоке и пикелевании на анолит (рН=3,04) с использованием всех сопутствующих материалов (соли, кислот и т.п.).

После выделки половинок провели испытания прочностных характеристик шкурок кролика в соответствии с ГОСТ 332267–2015 "Шкурки меховые и овчины выделанные. Методы механических испытаний" и статистическую обработку данных методом оценки достоверности разности средних. Результаты представлены в табл. 1 (результаты прочностных испытаний шкурок кролика, $n=6$).

Т а б л и ц а 1

№	Группа	Средняя разрывная нагрузка образцов, Н	Разрывная нагрузка, регламентированная ГОСТ 2974-75, Н
1	Контроль	80,3±20	Не менее 50
2	Опыт	106,6±21,9	

Как видно из табл. 1, образцы из обеих групп имеют достаточную прочность, соответствующую требованиям ГОСТа. Однако достоверной разницы в показателях 1 и 2 группы выявлено не было ($t_{\text{факт}} = 0,886 < t_{\text{табл}} = 2,228$, при $p = 0,05$). При этом необходимо отметить, что хотя разница и не существенна, но во 2-й группе при выделке с применением ЭХАР значение показателя выше, чем в контрольной группе. Из чего следует, что электрохимическая активация

является перспективным направлением исследований.

Отмочно-зольные процессы производства кожи проводились на сырье крупного рогатого скота мокросоленого способа консервирования.

Основные параметры разработанной методики проведения обработки шкур крупного рогатого скота мокросоленого способа консервирования представлены в табл. 2 (методика проведения отмочно-

зольных процессов с использованием католита). Отмочно-зольные процессы проводятся в подвесных барабанах при постоянном их вращении со скоростью 3...4 об/мин. Отмока выполняется после предварительной промывки и мездрения. Данная методика является безреагентной и придает получаемым кожевенным полуфабрикатам хорошие физико-химические и упругопластические свойства.

Т а б л и ц а 2

Параметры обработки	
Отмока	
Расход, % от массы сырья:	
- карбонат натрия	1,5
- вода	150
После отмоки вода сливается	
Золение	
- католит	38
- вода	112
Продолжительность	10...12 ч

Следует отметить, что обработка в растворе католита обеспечивает более высокую степень разволокнения структуры дермы, как на макро-, так и на микроуровне, что подтверждено проведенными ранее исследованиями [15...18]. Такие изменения характеризуются свойствами католита, которые способствуют интенсивному разрыхлению структуры дермы и полному извлечению глобулярных белков и мукополисахаридов.

Во время обработки сырья в растворе католита происходят более значительные изменения в структуре дермы. При этом следует принимать во внимание, что интенсивное разрыхление структуры дермы может привести к усилению связывания реагентов, используемых в последующих процессах кожевенного производства, например, дубящих соединений хрома. Как известно, повышенное содержание хромового дубителя в лицевом слое кожи приводит к садке и образованию дубной стяжки. Эти факты необходимо учитывать при отработке технологического регламента производства кож с использованием электроактивированных растворов.

При проведении отмоки с анолитом результаты анализа показывают, что используемый электрохимически активированный раствор ингибирует развитие микроорганизмов, поэтому не требуется введения биоцидов, а также позволяет через 2 часа после начала процесса достичь нужной обводненности [19], [20].

В Ы В О Д Ы

По итогам исследований сделаны следующие выводы:

- при использовании анолита в процессе отмоки достигается равномерное обводнение шкур за 3...4 часа, существенно замедляется развитие бактериальных микроорганизмов, за счет чего существенно снижается возможность бактериального повреждения кожевенного и мехового сырья;
- использование ЭХА растворов не ухудшает прочностных показателей меховых шкур;
- при использовании католита в процессе золени резко ускоряется процесс обезволаживания и происходит лучшее разделение структуры дермы;
- применение католита в золении кожевенного сырья позволит сократить или исключить гидроксид кальция и сульфид натрия из технологических процессов, а также позволит обеспечить экологически приемлемые показатели отработанных отмочно-зольных растворов и позволит сократить длительность обработки;
- предложенная технология проведения процессов обработки кожевенного и мехового сырья требует дальнейшей доработки для успешного проведения последующих процессов производства и получения качественной готовой кожи и меха.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Балыев С.Б., Шарифуллин Ф.С. Перспективные методы обработки в производстве мехового полуфабриката // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 2019, № 3. С. 54...59.
2. Балыев С.Б., Шарифуллин Ф.С., Хабиров Р.Р. Перспективы применения плазменных методов при обработке кожи // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 2019, № 2. С. 20...22.

3. Бахир В.М. Электрохимическая активация: изобретения, техника, технология. – М.: Вива – Стар, 2014.
4. Бахир В.М. Электрохимическая активация: ключ к экологически чистым технологиям водоподготовки // Журнал водоснабжения и канализации. – 2012 Вып. 1–2. С. 89...104.
5. Бахир В.М. Теоретические основы электрохимической активации. – М., "Всероссийский научно-исследовательский и испытательный институт медицинской техники", 1999.
6. Бахир В.М. Электрохимическая активация. Ч.2. – М.: ВНИИИ мед. техники, 1992.
7. Юсупов Д.Р., Беркинов Э.Х., Муродов Р.Н. Электрохимическая активация водных сред // Вестник Науки и Творчества. – 2018, № 2(26). С. 48...51.
8. Бахир В.М. и др. Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов. – М.: Маркетинг Саппорт Сервисиз, 2001.
9. Шлыкова А.Н., Панкина И.А. Перспективы использования электро-химически активированной воды при проращивании семян зернобобовых культур // Сб. тез. VI Междунар. науч.-практ. конф.: Пищевые инновации и биотехнологии, КемГУ. Кемерово. – 2018. С. 164...166.
10. Thorn RM, Lee SW, Robinson GM, Greenman J, Reynolds DM. Electrochemically activated solutions: evidence for antimicrobial efficacy and applications in healthcare environments. Eur J Clin Microbiol Infect Dis. – 2012, 31. P.641...653.
11. Hand S, Cusick RD. Electrochemical Disinfection in Water and Wastewater Treatment: Identifying Impacts of Water Quality and Operating Conditions on Performance. Environ Sci Technol. 2021 Mar 16;55(6):3470-3482.
12. Danylkovych A.G., Lishchuk V.I., Romaniuk O.O. Use of electrochemically activated aqueous solutions in the manufacture of fur materials. Springerplus. – 2016.
13. Suvorov O.A., Kuznetsov A.L., Shank M.A., Volozhaninova S.Yu., Pugachev I.O., Pasko O.V., Babin Yu.V. Electrochemical and Electrostatic Decomposition Technologies As A Means of Improving the Efficiency and Safety of Agricultural and Water Technologies // Int.J. Pharm. Res. Allied Sci. – 7(2), 2018. P.43...52.
14. Durai G., Rajasimman M. Biological Treatment of Tannery Wastewater // Journal of Environmental Science and Technology. –V. 4, № 1, 2011. P. 1...17.
15. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. Изменение структуры дермы в растворах католита // Тез. докл. 73 Внутривузовской научн. студенческой конф.: Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2021). Часть 3, с. 79-79, – М.: ФГБОУ ВО "РГУ им. А.Н. Косыгина", 2021.
16. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. Изменение структуры дермы в растворах католита. Инновационное развитие техники и технологий в промышленности // Сб. мат. Всероссийск. научн. конф. молодых исследователей с международным участием. Ч.1. – М.: ФГБОУ ВО "РГУ им. А.Н. Косыгина", 2021. С. 178...182.
17. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. Влияние золенина с использованием католита на упруго-пластические свойства голяя // Сб. мат. Всерос. научн. конф. молодых исследователей с международным участием: Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2020), посвященная Юбилейному году в РГУ им. А.Н. Косыгина. Ч.1, с. 184...189, – М.: ФГБОУ ВО "РГУ им. А.Н. Косыгина", 14-16 апреля 2020 г.
18. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. Безреагентная технология подготовительных процессов кожевенного производства с использованием электроактивированных растворов // Сб. стендовых докл. молодых ученых и студентов: Международный Косыгинский Форум "Современные задачи инженерных наук" (29-30 октября 2019 г.). – М.: ФГБОУ ВО "РГУ им. А.Н. Косыгина", 2019.
19. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В. Исследование возможности использования электрохимически активированных растворов в подготовительных процессах кожевенного производства // Сб. тез. IV Междунар. научн.-практ. заочного семинара: Инновационные материалы и технологии кожевенно-мехового производства. – Киев: КНУТД, 2018. С.9...10.
20. Евтеева Н.Г., Дормидонтова О.В., Чурсин В.И. Исследование возможности использования анолита в процессе отмоки кожевенного сырья // Сб. ст. XV Междунар. научн.-практ. конф. с элементами научной школы для студентов и молодых ученых: Новые технологии и материалы легкой промышленности. В 2-х частях, Казань, 15–19 мая 2019 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2019. С. 91...94.

REFERENCES

- Ballyev S.B., Sharifullin F.S. Perspektivnye metody obrabotki v proizvodstve mekhovogo polufabrikata // Izv. vuzov. Tekhnologiya legkoy promyshlennosti. – 2019, № 3. S. 54...59.
- Ballyev S.B., Sharifullin F.S., Khabirov R.R. Perspektivy primeneniya plazmennyykh metodov pri obrabotke kozhi // Izv. vuzov. Tekhnologiya legkoy promyshlennosti. – 2019, № 2. S. 20...22.
- Bakhir V.M. Elektrokhimicheskaya aktivatsiya: izobreteniya, tekhnika, tekhnologiya. – М.: Viva – Star, 2014.
- Bakhir V.M. Elektrokhimicheskaya aktivatsiya: klyuch k ekologicheski chistym tekhnologiya vodo-podgotovki // Zhurnal vodosnabzheniya i kanalizatsii. – 2012 Vyp. 1–2. S. 89...104.
- Bakhir V.M. Teoreticheskie osnovy elektrokhimicheskoy aktivatsii. – М., "Vserossiyskiy nauchno-issledovatel'skiy i ispytatel'nyy institut meditsinskoy tekhniki", 1999.
- Bakhir V.M. Elektrokhimicheskaya aktivatsiya. Ch.2. – М.: VNIИ med. tekhniki, 1992.
- Yusupov D.R., Berkinov E.Kh., Murodov R.N. Elektrokhimicheskaya aktivatsiya vodnykh sred // Vestnik Nauki i Tvorchestva. – 2018, № 2(26). S. 48...51.

8. Bakhir V.M. i dr. Elektrokhimicheskaya aktivatsiya: ochildka vody i poluchenie poleznykh rastvorov. – M.: Marketing Support Servisiz, 2001.
9. Shlykova A.N., Pankina I.A. Perspektivy ispol'zovaniya elektro-khimicheskii aktivirovannoy vody pri prorashchivanii semyan zernobobovykh kul'tur // Sb. tez. VI Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.: Pishchevye innovatsii i biotekhnologii, Kem-GU. Kemerovo. – 2018. S. 164...166.
10. Thorn RM, Lee SW, Robinson GM, Greenman J, Reynolds DM. Electrochemically activated solutions: evidence for antimicrobial efficacy and applications in healthcare environments. *Eur J Clin Microbiol Infect Dis.* – 2012, 31. P.641...653.
11. Hand S, Cusick RD. Electrochemical Disinfection in Water and Wastewater Treatment: Identifying Impacts of Water Quality and Operating Conditions on Performance. *Environ Sci Technol.* 2021 Mar 16;55(6):3470-3482.
12. Danylkovych A.G., Lishchuk V.I., Romaniuk O.O. Use of electrochemically activated aqueous solutions in the manufacture of fur materials. Springerplus. – 2016.
13. Suvorov O.A., Kuznetsov A.L., Shank M.A., Volozhaninova S.Yu., Pugachev I.O., Pasko O.V., Babin Yu.V. Electrochemical and Electrostatic Decomposition Technologies As A Means of Improving the Efficiency and Safety of Agricultural and Water Technologies // *Int.J. Pharm. Res. Allied Sci.* – 7(2), 2018. P.43...52.
14. Durai G., Rajasimman M. Biological Treatment of Tannery Wastewater // *Journal of Environmental Science and Technology.* – V. 4, № 1, 2011. R. 1...17.
15. Evteeva N.G., Dormidontova O.V., Chursin V.I. Izmenenie struktury dermy v rastvorakh katolita // Tez. dokl. 73 Vnutrivuzovskoy nauchn. studencheskoy konf.: Molodye uchenye – innovatsionnomu razvitiyu obshchestva (MIR-2021). Chast' 3, s. 79-79, – M.: FGBOU VO "RGU im. A.N. Kosygina", 2021.
16. Evteeva N.G., Dormidontova O.V., Chursin V.I. Izmenenie struktury dermy v rastvorakh katolita. Innovatsionnoe razvitie tekhniki i tekhnologii v promyshlennosti // Sb. mat. Vserossiysk. nauchn. konf. molodykh issledovateley s mezhdunarodnym uchastiem. Ch.1. – M.: FGBOU VO "RGU im. A.N. Kosygina", 2021. S. 178...182.
17. Evteeva N.G., Dormidontova O.V., Chursin V.I. Vliyanie zoleniya s ispol'zovaniem katolita na uprugoplasticheskie svoystva gol'ya // Sb. mat. Vseros. nauchn. konf. molodykh issledovateley s mezhdunarodnym uchastiem: Innovatsionnoe razvitie tekhniki i tekhnologii v promyshlennosti (IN-TEKS-2020), posvyashchennaya Yubileynomu godu v RGU im. A.N. Kosygina. Ch.1, s. 184...189, – M.: FGBOU VO "RGU im. A.N. Kosygina", 14-16 aprelya 2020 g.
18. Evteeva N.G., Dormidontova O.V., Chursin V.I. Bezreagentnaya tekhnologiya podgotovitel'nykh protsessov kozhevnogo proizvodstva s ispol'zovaniem elektroaktivirovannykh rastvorov // Sb. stendovykh dokl. molodykh uchenykh i studentov: Mezhdunarodnyy Kosygin'skiy Forum "Sovremennye zadachi inzhenernykh nauk" (29-30 oktyabrya 2019 g.). – M.: FGBOU VO "RGU im. A.N. Kosygina", 2019.
19. Evteeva N.G., Dormidontova O.V. Issledovanie vozmozhnosti ispol'zovaniya elektrokhimicheskii aktivirovannykh rastvorov v podgotovitel'nykh protsessakh kozhevnogo proizvodstva // Sb. tez. IV Mezhdunar. nauchn.-prakt. zaochnogo seminar: Innovatsionnye materialy i tekhnologii kozhevenno-mekhnovogo proizvodstva. – Kiev: KNUTD, 2018. S.9...10.
20. Evteeva N.G., Dormidontova O.V., Chursin V.I. Issledovanie vozmozhnosti ispol'zovaniya anolita v protsesse otmoki kozhevnogo syr'ya // Sb. st. XV Mezhdunar. nauchn.-prakt. konf. s elementami nauchnoy shkoly dlya studentov i molodykh uchenykh: Novye tekhnologii i materialy legkoy promyshlennosti. V 2-kh chastyakh, Kazan', 15–19 maya 2019 goda. – Kazan': Kazanskiy natsional'nyy issledovatel'skiy tekhnologicheskiy universitet, 2019. S. 91...94.

Статья опубликована по материалам Косыгинского форума. Поступила 25.10.21.