

8. Баклан В.Ю., Макордей Ф.В., Щадных Н.М., Васильев О.Д. Состояние разработок по твердооксидным топливным элементам на Украине. // Тез. докл. II Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес, Ивановской области. 21-25 июня 2010 С.90.

9. Wallin S.A. Структура электрода, используемого в твердотельных электрохимических устройствах. Пат. 5937264 США, МПК В 22F 7104. Заявлен 29.08.1997, опубликован 10.08.1999 НПК 419/2.

10. Christie G.M., Van Henvelu F.H., Van Berkel FPF. Development of cathode materials for low temperature SOFS // Riso Int. Symp. Mater. Sci. High-Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals Roskilde.-1996.-Т. 17.-Р. 205-211.

11. А.С. Лавриков, В.В. Севастьянов, С.В. Никитин, А.К. Иванов-Шуц. Синтез  $\text{La}_{0,74}\text{Sr}_{0,26}\text{MnO}_3$  с повышенной электропроводностью // Неорганические материалы, 2004, том 40, №5, С.1-5. \

Надійшла 30.08.2010

УДК 675+775.6

## СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ БІЛКОВІСНОЇ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

П.А. ГЛУБИШ, О.П. ТЕСЛЯ

Київський національний університет технологій та дизайну

І.Б. ТОВСТОЛІС

ЗАТ «ВОЗКО»

*Проведено аналіз науково технічної літератури по розробленню нових способів і технологій використання білковісної вторинної сировини. Розглянуто результати науково дослідної роботи КНУТД по створенню нових препаратів з білковісної вторинної сировини*

*Показано, що впровадження нових препаратів при виготовленні шкір за ліцензійними договорами дозволило на 20-30 % зменшити витрати дорогих і імпортованих препаратів і одержати фактичний економічний ефект в сумі 227 тис. грн. (III кв. 2008 – II кв. 2010 рр. )*

При виробництві натуральних шкір утворюється значна кількість недублених і дублених відходів (міздря, обрізь, хромова стружка, лобаші тощо).

У результаті аналізу науково-технічної та патентної літератури встановлено, що запропоновані численні способи використання різних відходів шкіряного виробництва для одержання різноманітних матеріалів і препаратів.

Систематизація і узагальнення практичного досвіду показує, що найбільше використовуються недублені відходи (міздря, лобаші, стружка сировинна) для виробництва желатину, білкової ковбасної оболонки, кормових добавок, малярного і міздрового клею [1].

За кордоном так і в Україні дублена обрізь і хромова стружка частково використовуються для виготовлення шкіркартону, міздру, а для виготовлення кормової добавки і міздрового клею [1].

Однак більшість запропонованих способів перероблення шкіряної вторсировини не знайшли практичного використання. Це пояснюється в основному їх значними енергозатратами і в більшості випадків, невідповідністю розроблених матеріалів до вимог якості.

Значна частина шкіряних відходів не знаходить практичного застосування і вивозиться на звалища.

При біологічному розкладанні шкіряні відходи виділяють рід шкідливих сполук (сполуки хрому, сірки і хлора), які різко погіршують екологію навколишнього середовища, насамперед повітряних і водних басейнів.

З кожним роком збільшується обсяг відходів на звалищах, завдяки чому зростає навантаження шкіряних виробництв на екологічне середовище, що призводить до загострення екологічного становища у районах розміщення підприємств з виробництва шкіри. Різко погіршується стан повітря і підземних вод.

Таким чином, розроблення на основі шкіряної вторсировини нових високоефективних препаратів цільового призначення з підвищенням екологічної безпеки виробництва натуральної шкіри є важливою проблемою.

В Київському національному університеті технологій та дизайну проведені комплексні науково-експериментальні дослідження з раціонального глибокого перероблення шкіряної вторсировини з одержанням препаратів і матеріалів цільового призначення з заданими властивостями [2-20].

В даній роботі викладемо тільки результати комплексних досліджень по синтезу наповнювачів для шкіри і клейових речовин для шкіркартону на основі шкіряної вторсировини.

Основна увага в роботі приділялась одержанню з твердої шкіряної сировини (хромова стружка, обрізь) енергоощадливої, екологічно орієнтованої технології одержання висококонцентрованих водорозчинних продуктів з заданими властивостями.

Проведена комплексна науково-дослідна робота по впливу різних хімматеріалів, їх композицій на гідроліз колагенвмісної сировини.

У результаті аналізу численних експериментальних даних встановлено, що фізико-хімічні і поверхнево-активні властивості білкових гідролізітів залежать від способу їх одержання, а саме від виду модифікатора і його концентрації в реакційній масі, температури і тривалості реакції, від виявлення ними кислотно-основних властивостей.

Узагальнені експериментальні дані підтвердили гіпотезу, що цілеспрямованим гідролізом твердої колагенвмісної вторсировини у присутності модифікаторів, зміною кислотно-основних властивостей продуктів реакції можна одержати препарати з різними реологічними, поверхнево-активними і фізико-хімічними властивостями.

У роботі проведено детальні дослідження віскозиметричних і реологічних властивостей кислотного і лужного гідролізітів, визначено їх молекулярну масу і амінокислотний склад та розроблено технологічні параметри процесу деструкції білоквмісних матеріалів в кислому і лужному середовищах.

Відносну і питому в'язкість кислотних і лужних гідролізітів визначали на капілярному віскозиметрі ВПЖ-2 при температурі 20 °С.

Дослідження реологічних властивостей гідролізатів проводили на ротаційному віскозиметрі РЕОТЕСТ 2.

Експериментально встановлено, що гідролізати відносяться до в'язкопластичних рідин ( тіло Шведова-Бінгама).

Для всіх досліджених гідролізатів гранична напруга зсуву становить 5 – 7,5 Па.

Детально вивчено вплив швидкості зсуву гідролізатів на зміну їх прямої і оберненої динамічної в'язкості.

Встановлено, що молекулярна маса продуктів деструкції колагену – 12000-14000.

Збільшення води в суспензії хромової стружки призводить до інтенсивнішої деструкції колагену і, відповідно, до зменшення молекулярної маси гідролізатів.

Найінтенсивніше гідроліз проходить при нагріванні реакційної маси з водою протягом 10-12 год., при подальшому нагріванні молекулярна маса гідролізату суттєво не змінюється. Це дає змогу зробити висновок, що відірвані від молекули колагену на першій стадії фрагменти поліпептидів, в основному, стабільні і лише в незначній мірі гідролізуються при збільшенні витрат гідролізатора або тривалості нагрівання. Тобто, обводнення колагену сприяє подальшому гідролізу утворених на першій стадії олігомерів поліпептидів.

У роботі детально досліджено вплив витрат гідролізатора на ступінь деструкції хромової стружки і амінокислотний склад продукту реакції.

Амінокислотний склад продуктів деструкції колагену досліджували методом іонообмінної рідино-колоночної хроматографії. Якісний і кількісний аналіз амінокислот проводили на автоматичному аналізаторі амінокислот Т339 «Мікротехніка» (Чехія).

Аналіз експериментальних даних з дослідження віскозиметрії і хроматографії будови продукту деструкції білоквісних препаратів зроблено на основі сучасних знань про будову білка (колагену).

У результаті проведених досліджень розроблено ефективний спосіб одержання висококонцентрованих

В подальшому з'ясовано вплив різних хімічних реагентів, їх композицій, тривалості процесу, температури оброблення шкіряних відходів на в'язкість, однорідність і кислотно-основні властивості продукту реакції.

На основі аналізу експериментальних даних визначено основні параметри синтезу гідролізатів, технічна назва яких Белгід і препарат ЛМК [2-20].

Технологія одержання висококонцентрованих гідролізатів дуже проста, відзначається малими витратами хімматеріалів, води і теплової енергії.

Проведено комплексні науково-дослідні роботи по розробці технології застосування гідролізатів в різних технологічних процесах виробництва шкіри. При цьому встановлено, що гідролізати найдоцільніше використовувати при виробництві шкіркартону і наповненні натуральної шкіри у процесі її виробництва.

#### ***Клей для виробництва шкіркартону***

При виробництві взуттєвого картону з волокнистого напівфабрикату на основі стружки шкіряної, відходів юхтової шкіри і целюлози як зв'язуючу речовину використовують різноманітні

дорогі імпорتنі синтетичні (латекс ДВХБ – 70), або натуральні латекси. На основі цілеспрямованих досліджень із вторинної білковмісної сировини синтезовано препарат Белгід С, використання якого дає можливість на 20-30 % зменшити витрату гостродефіцитного дорогого латексу при виробництві взуттєвого картону. Белгід С не тільки склеює волокнистий матеріал, але й сприяє коагуляції латексної маси і стабілізує колоїдні частинки полімеру.

Визначено будову Белгіду С і його оптимальну концентрацію у складі суміші для виготовлення картону взуттєвого. Детально досліджено вплив концентрації Белгіду С у складі суміші на фізико-механічні властивості шкіркартону.

На Бердичівському ШО освоєно промисловий випуск Белгіду С, на Луцькому заводі синтетичних шкір – розроблено технологію виробництва шкіркартону з його використанням.

З використанням Белгіду С випущено більше 1,5 млн. м<sup>2</sup> шкіркартону і за рахунок зменшення його собівартості одержано економічний ефект біля 300 тис. грн.

#### ***Нові препарати для оброблення шкір і технології їх застосування***

За нашого часу на шкіряних підприємствах при виробництві шкір використовують в основному імпорتنі дорогі препарати.

При розробленні нових препаратів для оброблення шкір з шкіряної вторсировини автори виходили з принципу «шкіра в шкіру», тобто передбачалось зі шкіряних колагенвмісних матеріалів синтезувати такі сполуки, які, маючи властивості колагену шкіри, наповнювали і додублювали б шкіру, без погіршення її властивостей.

У результаті проведення комплексних досліджень розроблена технологія одержання препарату з колагенвмісної вторсировини, технічна назва якого Белгід і технологія його застосування для наповнення шкір різної товщини для верха взуття, особливо для наповнення спілку.

Спилку, який утворюється при двоєнній голини або напівфабрикату хромового дублення, має недостатнє розривальне навантаження.

Досліджено вплив різних Белгідів та способів їх нанесення на шкіру на фізико-механічні властивості спілку.

Розроблено технологію одержання білкового гідролізату, модифікованого  $\alpha$ -оксогексаметиленіміном і його використання при виробництві спілку.

Встановлено, що модифікований Белгід є добрим наповнювачем спілка, сприяє вирівнюванню його поверхні, зміцнює структуру готової продукції. Після оброблення напівфабрикату білковим гідролізатом в 1,5-1,6 рази збільшується міцність спілку, а також збільшується його стійкість до багаторазового згинання і мокрог тертя.

Крім того, модифікований гідролізат заповнює пори і нерівності в спілку, що зменшує витрати покривних фарб.

Вирішення проблеми підвищення фізико-механічних властивостей спілку дало можливість збільшити термін експлуатації шкіряних виробів.

Технологія одержання препарату Белгід, і технологія оброблення ним шкір впроваджені на Бердичівському шкіряному об'єднанні і ЗАТ «ВОЗКО».

У зв'язку з зміною асортименту шкір у 1998 р. з шкіряних відходів синтезовано і впроваджено на ЗАТ «ВОЗКО» більш ефективний наповнювач шкір, технічна назва якого препарат ЛМК (1998 – 2006 рр.).

Препарат ЛМК - це олігомер, якій містить активні іміно- і амінокарбокисильні, карбокисильні і гідрокисильні групи. Водні розчини препарату ЛМК містять 40-45 % основної речовини, легко розріджуються водою, рН-6,5-7,0.

Препарат ЛМК легко і глибоко проникає в товщу дерми, легко сорбується в порах колагенових волокон, рівномірно розподіляється в товщі дерми, що дає можливість підвищити повноту периферійних ділянок шкіри.

Препарат ЛМК закріплюється в порах і капілярах колагенових волокон за допомогою водневих зв'язків. Також визначено, що препарат ЛМК може міцно закріплюватись в товщі дерми за допомогою солей хрому або рослинних дубителів (квебрахо, мімоза, тощо).

Препарат ЛМК, на відміну від більшості синтетичних наповнювачів, поглиблює забарвлення шкіри, отримане за допомогою аніонних барвників, причому забарвлення більш рівномірне по товщі шкіри. Це пояснюється тим, що в препараті ЛМК є функціональні групи, які сприяють адсорбції шкірою аніонних барвників і тому останні легко проникають у шари шкіри, де попередньо розмістився препарат ЛМК.

На практиці наповнення шкір проводять композицією препарату ЛМК, рослинних та синтетичних дубителів, кожен з яких, завдяки своїм специфічним властивостям, додає шкірі ряд цінних споживчих властивостей. Нами визначено найраціональніші співвідношення синтанів, танідів і препарату ЛМК.

Запропонований склад для наповнення шкір має високу формувальну і наповнювальну здатність. Шкіри, оброблені сумішшю запропонованого складу, добре наповнені, повністю профарбовані, мають гарний гриф, добре шліфуються.

Використання препарату ЛМК в поєднанні з рослинними і синтетичними дубителями дало можливість зменшити витрати дорогих імпорتنих наповнювачів і на 20-30 % знизити собівартість шкір; збільшити товщину шкіри, покращити наповнення периферійних ділянок шкіри; досягти рівномірнішого і глибокого профарбування шкіри при фарбуванні аніоновими барвниками (прямі, кислотні барвники) по всій товщині; раціонально використати шкіряну вторсировину і покращити екологію доквілля.

На ЗАТ «ВОЗКО» освоєно промисловий випуск препарату ЛМК і впроваджено технологію його використання для додублення – наповнення шкіри.

З використанням препаратів Белгід (1992-1997 рр.) і препарату ЛМК-2 (1998-2010 рр.) на ЗАТ «ВОЗКО» і Бердичівському шкіряному об'єднанні випущено біля 2,0 млрд. дм<sup>2</sup> шкіри.

Впровадження цієї роботи дало можливість:

- покращити наповнення шкір і зменшити їх собівартість;
- раціонально переробити 7,0 тис. т. шкіряної вторсировини;
- покращити екологію доквілля.

Економічний ефект від впровадження роботи становить 2,2 млн. грн.

В 2008-2009 рр. КНУТД продав ЗАТ «ВОЗКО» дві ліцензії на використання нових технологій наповнення і фарбування шкір новими препаратами (Пат.33051 і Пат.39734). В (II кв. 2008 – I кв. 2010 р.) від впровадження новітніх технологій наповнення і фарбування шкір одержано фактичний економічний ефект 227,2 тис. грн.

#### **Висновки**

1. У результаті аналізу науково-технічної літератури встановлено важливість практичного вирішення актуальної проблеми раціонального перероблення шкіряної вторсировини, зберігання якої на міських звалищах різко погіршує екологію навколишнього середовища.

2. На основі проведених науководослідних робіт розроблені теоретичні основи і практичні рекомендації цілеспрямованого синтезу з шкіряної вторсировини нових вискоєфективних, конкурентоспроможних препаратів різного призначення.

3. Розроблені і впроваджені новітні ресурсозберігаючі технології комплексного глибокого перероблення шкіряної вторсировини з одержанням цінних продуктів цільового призначення, чим внесено значний вклад у збереження навколишнього середовища та забезпечення екологічної безпеки України.

4. Заключено два ліцензійні договори на впровадження двох препаратів при виробництві натуральних шкір.

5. Масове впровадження розроблених препаратів при виробництві натуральних шкір дало можливість раціонально переробити значну кількість шкіряної втор сировини, на 20-30 % зменшити витрати дорогих імпорتنних препаратів і знизити собівартість шкіри.

Фактичний економічний ефект від використання нових препаратів для виробництва натуральних шкір і шкіркартону склав 2,56 млн. грн.

#### **ЛІТЕРАТУРА**

1. Карпухина Л.И. и др. Переработка отходов кожевенно-обувного производства : Справочник / Л.И. Карпухина, А.В. Пономарьова, Р.И. Чайковский. -- К.: Техника, 1983, - 85с.

2.Способ получения белкового гидролизата: Пат. № 1733439// Глубиш П.А., Данилко Г.В., Лещенко Л.И.; заявл. 23.03.90, опубл. в бюл. изобр. № 18, 15.05.92

3. Способ раздубливания коллагенсодержащих отходов хромового дубления с получением белкового вещества: Пат. России №1823879 // Глубиш П.А., Прихнич П.Ф., Городенюк Я.С., Гилевич Я.М.; заявл. 2.08.91, опубл. 12.10.92.

4. Способ обработки кож: Пат. СССР № 1831501// Глубиш П.А., П.Ф. Прихнич, Л.С.Городенюк, З.А. Гензель, В. И. Лищук; заявл. 02.07.91, опубл. 30.07.93 в бюл. 28.

5. Спосіб роздублення колагенмістких відходів хромового дублення з одержанням білкової рідини: Пат. України №2481// Глубіш П.А., П.Ф. Прихнич, Л.С.Городенюк, Я.М. Гилевич; заявл. 20.03.93, реєстр. 15.02.94, бюл. №5 1994.

6. Спосіб обробки шкір: Пат. України № 2480 // Глубіш П.А., П.Ф. Прихнич, Л.С.Городенюк, З.А. Гензель, В.І. Ліщук; заявл. 23.03.93, реєстр. 15.02.94, бюл. №5 1994.

7. Склад для виготовлення картону взуттєвого: Пат. України № 2462 // Глубіш П.А., Ловягин В.О., Смолянінов С.С., Кузьмина В.Ф., Степюк Л.И.; заявл. 23.09.92, зареєстр. 15.02.94, бюл. №5 1994.
8. Спосіб обробки кож и спосіб получения полипептидов для наполнения кож: Пат. СССР № 1838424 // Глубиш П.А., Клекота А.С., Городенюк Л.С., Тарабанчук Г.К.; заявл. 02.07.91, опубл. 30.08.93, бюл.№3.
9. Состав для изготовления обувного картона: Пат. СССР № 1838491 // Глубиш П.А., Ловягин В.А., Смолянинов С.С., Кузьмина В.Ф., Степюк Л.И.; заявл. 28.04.92, опубл. 30.08.93, бюл. № 32.
10. Спосіб обробки шкір і спосіб одержання поліпептидів для наповнення шкір: Пат. України № 2479// Глубіш П.А., Клекота А.С., Городенюк Л.С.; заявл. 23.03.93, опубл. 15.02.94, бюл.№ 5 1994.
11. Спосіб переробки кожевенных отходов в огнестойкий материал: Пат. Рос. Федерации № 2024616 // Глубиш П.А.; заявл. 04.11.91, опубл. 15.12.94, №23.
12. Спосіб раздубливания коллагеносодержащих отходов хромового дубления с получением белкового вещества: Пат. Рос.Федерации № 2034008 // Глубиш П.А., Кернер С.М., Бурмистр В.Е., Шмодина Г.Ф., Мартиновская Г.Ф.; заявл. 6.03.92, опубл. 30.05.95.
13. Глубіш П.А. Розробка і впровадження у виробництво шкір нових препаратів з дублених шніряних відходів: 36. «Сучасні технологи в легкой промышленности», Т.2.-К: ДАЛПУ.- 1995. с. 150-155
14. Глубіш П.А., Кернер С.М., Данилкович А.Г. Кислотно-лужні властивості золів колагену як поліфункціонального шкіряного виробництва // Вісник ЛІА України, 1995, №2, с. 58-64.
15. Спосіб роздублення колагеновмістких відходів хромового дублення з отриманням білкової речовини: Пат. України № 3551// Глубіш П.А., Кернер С.М., Бурмістр В.Е., Шмодіна Г.Ф. Мартинівська Т.Т.; заявл. 23.09.92, опубл. 27.12.94, бюл. №6
16. Спосіб одержання білкового гідролізату: Пат. України № 10054А// Глубіш П.А., Галамай Я.І., Кістечко І.М.; заявл. 21.10.96, опубл. 30.09.96, № 3.
17. Спосіб обробки шкір: Пат. України № 101 ПА // Глубіш П.А.; заявл. 25.01.93, видано 30.09.96, бюл. № 3.
18. Спосіб переробки шкіряних відходів у вогнестійкий матеріал: Пат. України №15799 // Глубіш П.А.; заявл. 04. И. 91, видано 30.06.97, бюл. № 3.
19. Спосіб обробки шкір: Пат. України № 21178А // Глубіш П.А., Кернер С.М., Бурмістр В.Е., Шмодіна Г.Ф., Кістечко І.М.; заявка 02.04.93 опубл. 04.11.97.
20. Глубіш П.А. Розробка і дослідження нових препаратів на основі білковмісної вторинної сировини // Вісник ДАЛПУ, № 3, 2000. с.39-42.

Надійшла 01.09.2010