



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ТЕКСТИЛ И КОЖИ”

инж. Васил Христов Цанов

**ЕКОЛОГИЧНА ОБРАБОТКА НА КОЖАРСКИ КОЖИ
С ЕНЗИМНИ ПРЕПАРАТИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.10. Химични технологии (Технологии на кожарските и
кожухарски изделия и дъбилни вещества)

Научен ръководител: доц. д-р инж. Димитрина Иванова
доц. д-р инж. Латинка Костадинова

Научно жури:

1. проф. д-р инж. Емилия Найденова - председател
2. проф. дн. инж. Борислав Чорбанов - рецензент
3. доц. д-р инж. Иван Гошев - рецензент
4. доц. д-р инж. Димитрина Иванова
5. доц. д-р. Иванка Стойнева

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 104 страници, съдържа 17 фигури и 32 таблици. Цитирани са 153 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Текстил и кожи”, състояло се на 19 март 2013г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 15 юли 2013г. от 14.00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Въведение

Кожата, като продукт на бита, е сред основните суровини в ранното човешко развитие. През вековете нашата цивилизация постепенно усвоява подбора, консервирането, обработката и конфекционирането на естествените кожи. В процеса на усъвършенстване на технологиите за постигане на високо качество и ефективност се нарушава екологичното равновесие в природата.

Една от съвременните алтернативи за намаляване замърсяванията на отпадъчните води е приложението на ензимни препарати при обработката на кожата, което води и до рационализиране на технологиите.

Основен технологичен проблем при преддъбилната обработка на кожарски кожи е отстраняването на естествените мазнини от кожната тъкан, които биха влошили силно качеството на готовите кожи. Ензимната обработка на кожи дава възможност за съвместяване на няколко процеса в една баня и елиминиране на други с което се постига съкращаване на общата продължителност на обработка, намаляване на замърсяването на отпадъчните води, икономия на спомагателни материали, чувствително подобряване на условията за труд.

В това отношение не е познат метод за провеждане на три процеса в една баня (доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване) с три ензимни препарата.

Не са изследвани и сравнени механизмите на ензимното обезмасляване на кожи с високо съдържание на естествени мазнини, каквито са свинските и овчите кожи.

Не е изследвано допълнителното обезмасляващо действие на процесите на варосване, обезваросване и омекчаване, както и относителните им дялове към общото обезмасляване в преддъбилните процеси.

Интерес представляват естествените мазнини, получени като отпадъци от кожарското производство, които са ценна суровина за получаването на биопродукти.

Цел и задачи

Целта на дисертационната работа е използване на ензимни препарати за екологична обработка на кожарски кожи и оползотворяването на отпадните мазнини. Целта се постига, чрез решаването на следните задачи.:

- 1) Избор и сравнителен анализ на ензимни препарати за провеждане на преддъбилните процеси, произведени от различни производители. Изследват се следните ензимно препарати:

- алкална протеаза /Биовет АД, България/;
- α -амилаза /Биовет АД, България/;
- липаза BVP /Биовет АД, България/;
- неутрална протеаза /Биовет АД, България/;
- NovoCor AX / Novozymes A/S, Дания/;
- NovoCor ADL / Novozymes A/S, Дания/;
- NovoCor ABL / Novozymes A/S, Дания/;
- Greasex 50L / Novozymes A/S, Дания/;
- Alkalase 2.5. type BX / Novozymes A/S, Дания/.

Установяване на разликите в механизмите на ензимно обезмасляване с три липазни продукта:

- липаза BVP /Биовет АД, България/ за 60 min;
- Greasex 50L / Novozymes A/S, Дания/ 120 min;
- NovoCor ADL / Novozymes A/S, Дания/ за 120 min.

- 2) Теоретично оптимизиране на процесите: доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня с три ензимни препарата;
- 3) Изследване на ензимното обезмасляване в процесите на варосване, обезваросване, омекчаване и пране;
- 4) Изследване влиянието на ензимното третиране на кожата в преддъбилните процеси върху процеса дъбене;
- 5) Оползотворяване на естествените мазнини от обезмасляването в биогориво и други суровини:

5.1) рафиниране на суровия биодизел

- получаване на биодизел от животински мазнини, който отговаря на изискванията на стандартите на многообразната пътна техника.

5.2) оползотворяване на страничните продукти

- получаване на TAG;
- получаване на компост.

Експериментални резултати и тълкуване

1. Сравнителен анализ

Табл. III.1 Активност, остатъчна и средна активност на ензимни препарати произведени в България спрямо киселинността и температурата на средата

ензимен препарат	средна активност при $t=35^{\circ}\text{C}$	активност		остатъчна активност	
		спрямо киселинността на средата	спрямо температурата на средата	спрямо киселинността на средата	спрямо времето към температурата на средата
алкална протеаза	151 KU/g при pH 9	156 KU/g (78 %)	36 KU/g (18%)	188 KU/g (94%)	в 60 min – 196 KU/g (98%) в 120min – 178 KU/g (96%)
α -амилаза	570 U/g при pH 6,5	768 U/g (96%)	480 U/g (60%)	704 U/g (88%)	в 60 min – 768 U/g (96%) в 120min – 712 U/g (89%)
липаза BVP	21 KU/g при pH 7,5	24 KU/g (98%)	17 KU/g (70%)	21 KU/g (85%)	в 60 min – 24 KU/g (95%) в 120min – 21 KU/g (85%)
неутрална протеаза	19 KU/g при pH 8	29 KU/g (98%)	7,5 KU/g (25%)	25,5% KU/g (85%)	в 60 min – 28,5 KU/g (95%) в 120min – 3 KU/g (10%)

Данните в табл. III.1. показват, че:

- ензимният препарат алкална протеаза при избраната температура за провеждане на ензимния процес ($t=35^{\circ}\text{C}$) има висока остатъчна активност към 120-тата минута (96%), следователно действието на ензима при тези условия е технологично оправдано да протича и след 120 min;
- ензимният препарат α -амилаза при избраната температура за провеждане на ензимния процес ($t=35^{\circ}\text{C}$) и от данните по спецификация на производител за активността спрямо киселинността на средата и оптимума за действие (pH 6,5) има висока остатъчна активност в 120-тата минута (89%). Следователно се действието на ензима при така зададените условия би било технологично възможно да протича и след 120 min. NH_4^+ протонират ензима;
- ензимният препарат липаза BVP при избраната температура за провеждане на ензимния процес ($t=35^{\circ}\text{C}$) и от данните по спецификация на производител ^[69] за активността спрямо киселинността на средата и оптимума за действие (pH 7,5) има висока остатъчна активност в 120-тата минута (85%). Следователно

действието на ензима при така зададените условия би могло да протича и след 120 min;

- ензимният препарат неутрална протеаза при избраната температура за провеждане на ензимния процес ($t=35^{\circ}\text{C}$) и от данните по спецификация на производител за активността спрямо киселинността на средата и оптимума за действие (pH 8) има ниска остатъчна активност в 120-тата минута (10%). Т.е. действието на ензима при така зададените условия не е технологично оправдано да протича и след 120 min.

Табл. III.2. Предварителен и сравнителен анализ на активностите на ензимни препарати произведени от Novozymes A/S

ензимен препарат	средна активност	n
NovoCor AX (алфа-амилаза и протеаза)	120 KLVU/g	3
NovoCor ADL (липаза)	6 KLU/g	3
NovoCor ABL (протеаза)	0,15 AU-RH/g	3
GreaseX 50L (липаза)	8 KLU/g	4
Alcalase 2.5L type BX (протеаза)	2,4 AU-A/g	3

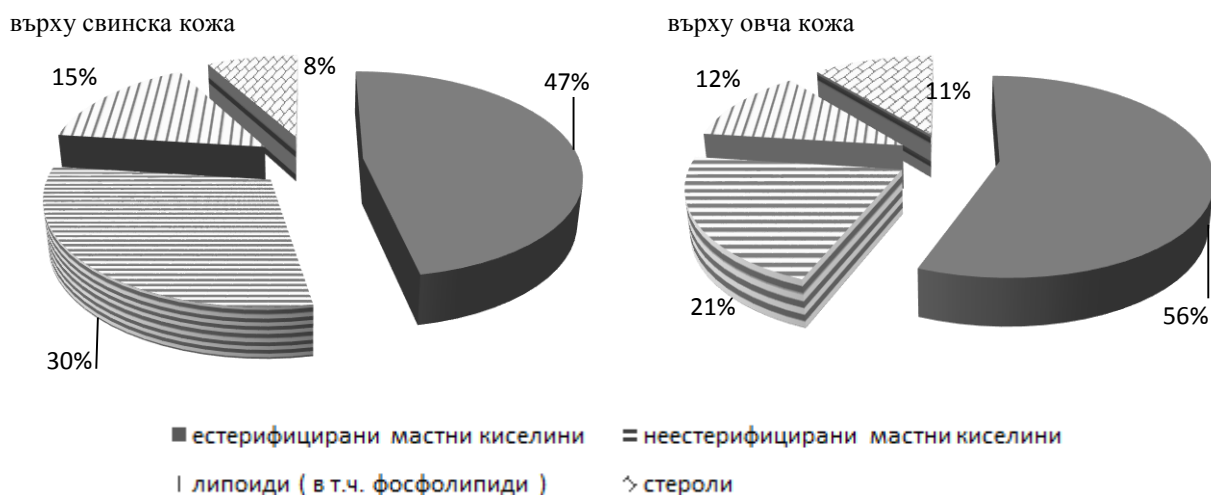
Фиг. III.1 Масови части в % на вида на разпадните продукти в отпадъчния разтвор след действието на lipase BVP



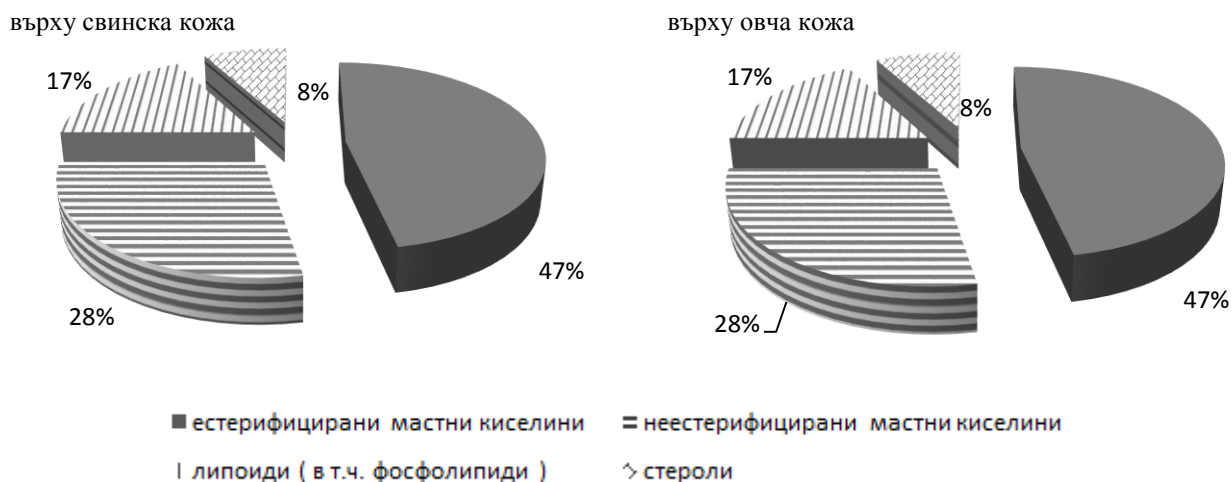
От фигура III.1 за разпадните продукти на липолитичното действие на липаза BVP се вижда, че най-голям е дялът на естерифицираните мастни киселини в т.ч. естери между

мазнини и алкохоли (включително моно-, ди- и триглицериди), въсьци, въглехидрати, пептидни остатъци и т.н.. При действието на *липаза BVP* делът на неестерифицираните мастни киселини към естерифицираните е еднакъв за двата вида кожи (свински и овчи). Масовите части на компонентите спрямо общото съдържание на липиди получени **Greasex 50L** за 180min.

Фиг.III.2 Масови части в % на вида на разпадните продукти в отпадъчния разтвор след действието на Greasex 50L



Фигура.III.3 Масови части в % на вида на разпадните продукти в отпадъчния разтвор след действието на NovoCor ADL



От данните на фиг.III.1÷3 се вижда, че изследваните ензимни препарати имат различен механизъм на действие, при двата вида кожи по отношение на вида на извлечените разпадни продукти.

Табл. III.3 Масови части на неестерифицираните мастни киселини, получени от действието на ензимните препарати: липаза BVP, Greasex 50L и NovoCor ADL, за свински и овчи кожи

ЛИПАЗА BVP		GREASEX 50L		NOVOCOR ADL	
свински	овчи	свински	овчи	свински	овчи
23	23	30	21	28	23

От получените данни от табл. III.3. се вижда, че дялът от получените неестерифицирани мастни киселини от разпадните продукти от липолитичното действие е най-висок при действието на Greasex 50L, следван от NovoCor ADL и сравнително най-малък при липаза BVP.

Повишеният дял на извлечените мастни киселини при Greasex 50L и NovoCor ADL се дължат вероятно на различния им произход.

Разликите в дяловете на неестерифицираните мастни киселини при свинските и овчи кожи се обяснява с разликите във съдържанието на липопротеиди и вида на мастните киселини влизащи в състава на съответните липиди.

2. Оптимизиране на процесите

2.1. Опресняване и доопресняване

2.1. Ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня на замразени свински кожи

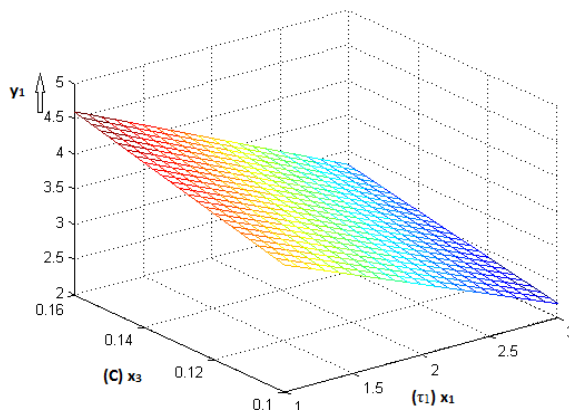
Табл. III.6 Стойности на променливи и изходящи параметри на плана за оптимизиране на процеса ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня на замразени свински кожи

No. вариант	τ_1 ; [h] X_1	τ_2 ; [h] X_2	C ; [%] X_3	изходни параметри			
				y_1 ; [g/l]	y_2 ; [mg/l]	y_3 ; [%]	y_4 ; [%]
1.	1	1	0,10	2,7	65,0	7,25	21,60
2.	3	1	0,10	3,6	83,0	4,0	16,50
3.	1	3	0,10	3,9	81,6	29,50	21,00
4.	3	3	0,10	2,1	90,6	1,07	18,00
5.	1	1	0,16	3,6	85,0	4,15	13,50
6.	3	1	0,16	3,9	74,6	2,67	11,50
7.	1	3	0,16	1,5	82,0	4,20	18,50
8.	3	3	0,16	2,9	82,0	12,80	25,50

Полученото регресионно уравнение за y_1 :

$$y_1 = 0,13 + 1,09.x_1 + 0,922.x_2 + 12,5.x_3 - 0,575.x_1.x_2 - 1,67.x_1.x_3 + 0,83.x_2.x_3$$

Фиг. III.4 графично представяне на зависимостта y_1 от x_3 и x_1 при $x_2 = 3$.



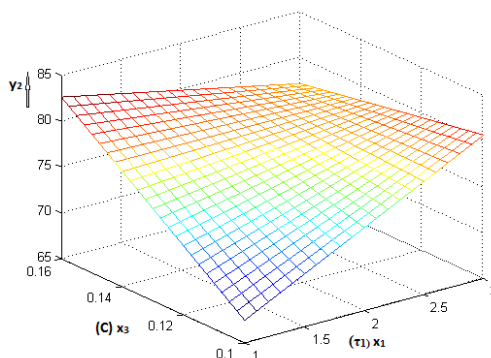
Най-висока стойност има коефициента пред x_3 (C). Това се обяснява с каталитичното действие на неутралната протеаза върху въглехидрат-белтъчните комплекси на матрикса, което зависи от нейния разход. От *фиг. III.4* се вижда, че в изследваната област $\max y_1$ е при $x_1=1$, $x_2=3$, $x_3=0,16\%$, а след декодирането съответно:

- $\tau_1=3h$
- $\tau_2=5h$
- $C=0,16\%$

Полученото регресионно уравнение за y_2 :

$$y_2 = 6,9 + 22,0.x_1 + 13,1.x_2 + 483.x_3 - 0,18.x_1.x_2 - 156.x_1.x_3 + 74,2.x_2.x_3$$

Фиг. III.5 графично представяне на зависимостта y_2 от x_1 и x_3 при $x_2 = 3$.



Тук най-голямо влияние оказва x_3 – разходът на неутрална протеаза, която катализира хидролизата на белтъчните междувлакнести вещества.

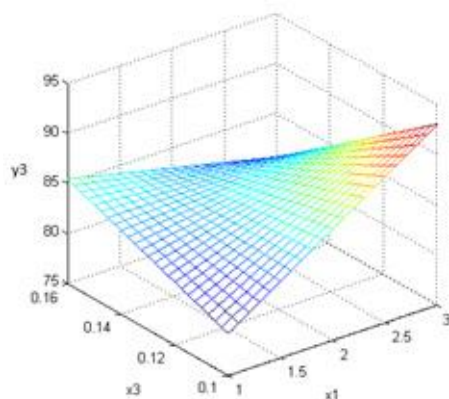
От *фиг. III.5* се вижда, че $\max y_2$ е в изследваната област ($x_1 = 3$, $x_2 = 3$, $x_3 = 0,1$), след декодирането:

- $\tau_1=5h$
- $\tau_2=5h$
- $C=0,133\%$

Полученото регресионно уравнение за y_3 (съдържание на мазнини в кожната тъкан):

$$y_3 = 47,7 - 23,4 \cdot x_1 + 13,2 \cdot x_2 - 387 \cdot x_3 - 1,89 \cdot x_1 \cdot x_2 + 194 \cdot x_1 \cdot x_3 - 46 \cdot x_2 \cdot x_3$$

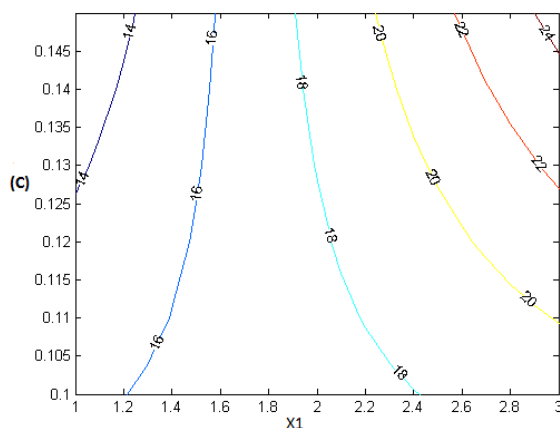
Фиг. III.6 графично представя зависимостта на y_3 от τ_1 и C



Полученото регресионно уравнение за y_4 :

$$y_4 = 64,2 + 11,7 \cdot x_1 + 11,5 \cdot x_2 + 355 \cdot x_3 - 145 \cdot x_1 \cdot x_2 - 68,0 \cdot x_1 \cdot x_3 + 88,0 \cdot x_2 \cdot x_3$$

Фиг. III.7 графично представя нивата на y_4 в зависимост от x_1 и C



От уравнение y_4 се вижда че времетраенето (x_1 и x_4) за разграждане и извличане на монозахариди и белтъчни вещества влияе положително и на извличането на мазнините. Най-голямо влияние оказва разходът на неутрална протеаза – (C).

След заместване с $x_1 = 3$, $x_2 = 3$, $x_3 = 0,15$, за $\max y_4$ се вижда, че той има положителна стойност (24,6), т.е. моделът не е добър.

Въвежда се многоцелева оптимизация, при която:

$$F = \sum (y_3 - y_{3\min})^2 + (y_4 - y_{4\max})^2 = \min$$

Оптималният режим е при стойности на параметрите $x_1 = 3$, $x_2 = 2$, $x_3 = 0,1$, където имаме максимално обезмасляване. След декодиране на параметрите се получава:

$$\tau_1 = 5,0 \text{ h}; \tau_2 = 4,8 \text{ h}; C = 0,13\%$$

След заместване на коефициентите x_1 , x_2 и x_3 с тези от стойностите на y_3 и y_4 се получават:

$$y_3 = 5,93 \% ; y_4 = 20,10 \text{ g/l}$$

Тези данни са близки до вариант 2 в *табл.III.5*, където органолептично установеното обезкосмяване е най-добро.

Съгласно тези резултати като най-подходящи стойности за изследваните параметри могат да се приемат

$$\tau_1 = 4 \text{ h}; \tau_2 = 5 \text{ h}; c = 0,14\%$$

Заклучения от регресионния анализ:

- изведени са уравнения, описващи изменението на показателите: съдържание на монозахариди, белтъчни вещества и продукти от разпадни мазнини в отпадъчните разтвори при ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня на замразени свински кожи;
- от изследваните фактори най-голямо влияние върху преддъбилните процеси на опресняване, обезкосмяване и обезмасляване на свински кожи оказва разходът на неутрална протеаза.

След уточняване разходът на ПАВ и режима на прибавянето му в технологичните изследвания τ_2 е **намалено с 20%**, спрямо първоначално зададените параметри;

- с цел технологична сигурност температурата на процеса се намалява от 37°C до 35°C;
- постигнато е пълно изчерпване на сулфидните йони в отпадъчния разтвор след варосване.

2.1.2. Анализ на отпадъчни разтвори и кожни проби

Табл. III.7. Концентрация на общи мазнини в отпадъчния разтвор след процеса ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня за свински и овчи кожи сравнена с класическо проведена технология на доопресняване и обезмасляване

Вид и последователност на прибавяне на ензимни препарати	свински кожи [g/l]	п	овчи кожи [g/l]	п
α -амилаза, неутрална протеаза и липаза	$0,022 \pm 0,003$	11x3	$0,012 \pm 0,002$	4x3
α -амилаза, липаза, неутрална протеаза и липаза	$0,028 \pm 0,003$	5x3	$0,013 \pm 0,002$	1x3
α -амилаза, липаза, неутрална протеаза	$0,020 \pm 0,002$	2x3	$0,013 \pm 0,002$	2x3
α -амилаза, алкална протеаза и липаза	$0,032 \pm 0,003$	6x4	$0,019 \pm 0,003$	8x4
α -амилаза, кисела протеаза и липаза	$0,015 \pm 0,004$	2x3	$0,011 \pm 0,002$	1x3
α -амилаза, липаза и кисела протеаза	$0,015 \pm 0,004$	2x3	$0,011 \pm 0,003$	1x3
неутрална протеаза и липаза	$0,017 \pm 0,003$	2x3	$0,010 \pm 0,002$	2x3
алкална протеаза и липаза	$0,021 \pm 0,003$	3x3	$0,017 \pm 0,002$	3x3
класическо доопресняване - от текущо производство	0,01	3x3	-	-
класическо доопресняване - в лабораторни условия	0,01	12x3	0,01	3x3

Табл. III.8. Масова част в % на екстрахируеми намаляващи вещества в кожната тъкан след процеса ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня за свински и овчи кожи

Вид и последователност на прибавяне на ензимни препарати	свински кожи [%]	п	овчи кожи [%]	п
α -амилаза, неутрална протеаза и липаза	4,2	11x3	5,6	4x3
α -амилаза, липаза, неутрална протеаза и липаза	3,8	5x3	5,2	1x3
α -амилаза, липаза, неутрална протеаза	4,5	2x3	5,2	2x3
α -амилаза, алкална протеаза и липаза	3,9	6x4	4,5	8x4
α -амилаза, кисела протеаза и липаза	4,9	2x3	5,1	1x3
α -амилаза, липаза и кисела протеаза	5,1	2x3	5,1	1x3
неутрална протеаза и липаза	5,0	2x3	5,5	2x3
алкална протеаза и липаза	4,9	3x3	5,2	3x3
класическо доопресняване - от текущо производство	5,2	3x3	-	-
класическо доопресняване - в лабораторни условия	4,8	12x3	5,4	3x3

От табл. III.7 и табл. III.8. се вижда, че:

- разхода на α -амилаза е пропорционална на извлечените мазнини от кожната тъкан при процеса *ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня* за свински и овчи кожи;
- употребата на плесенна липаза в началото на ензимната обработка води до извличане на повече мазнини;
- използването на алкална протеаза увеличава извличането на мазнини, а киселата протеаза намалява извличането на мазнини от кожната тъкан;
- ензимното доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване е по-ефективно за свински кожи по отношение извлечени мазнини, в сравнение в овчите.

За постигане на обективни резултати за действието на ензимите в преддъбилната обработка технологията и влиянието им върху процеса варосване са изследвани други показатели – *съдържание на монозахариди по Мендел, съдържание на общ белтък по Лоури и съдържание на хидроксипролин* в отпадъчните бани.

Табл. III.9 Концентрация на общ белтък в отпадъчни бани след процеса доопресняване

Вид кожи /начин на обработка/	[mg/l]	n
Овчи кожи /класическа обработка/	185	2x3
Овчи кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	210*	3x3
Овчи кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	230*	5x3
Свински кожи /класическа обработка/	125	3x3
Свински кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	180*	11x3
Свински кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	205*	2x3
* при ензимните процеси са преизчислени спрямо празна ензимна проба		

От табл. III.9 следва, че:

- от ензимно третираните свински и овчи кожи се извличат повече белтъци в сравнение с класическо обработените;
- белтъците се извличат в по-голямо количество в по-алкална среда;
- белтъците в отпадъчните води са в по-голямо количество при овчите кожи, в сравнение с тези при свинските кожи.

И при двата вида кожи в отпадъчните води не е открит хидроксипролин, следователно извлечените белтъци са предимно глобулни. Концентрацията на полипептидните остатъчни белтъци, е по-ниска от 0,1mg/l (откриваема минимална концентрация).

Табл. III.10 Концентрация на монозахариди в отпадъчни бани след процеса доопресняване

вид кожи /начин на обработка/	[mg/l]	n
Овчи кожи /класическа обработка/	35	2x3
Овчи кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	40	3x3
Овчи кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	40	5x3
Свински кожи /класическа обработка/	20	3x3
Свински кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	30	11x3
Свински кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	30	2x3

От табл. III.10 следват изводите:

- от ензимно третираните свински и овчи кожи се извличат повече монозахариди в сравнение с класическо обработените;
- извличането на монозахариди от кожната тъкан, не се влияе от киселинността на средата и вида протеаза;
- монозахаридите в отпадъчните води са в по-голямо количество при овчите кожи, в сравнение с тези при свинските кожи.

Табл. III.11 Съдържание на влага в кожна тъкан в зависимост от вида на протеаза за доопресняване и обезмасляване

Вид процес	овчи кожи W ; [%]	свински кожи W ; [%]	n
Класическо доопресняване	78,2	75,2	4
Ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня с неутрална протеаза	85,6	83,2	4
Ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня с алкална протеаза	86,2	84,2	4
Ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване с NovoCor AX и Greasex 50L	83,1	82,6	4

Класическото доопресняване за овчи кожи е с продължителност 12 часа, а за свински 4-6 часа, а ензимните доопреснителни процеси протичат в интервала 6-9 часа.

Данните в *табл. III.11* показват, че всички изследвани проби са доопреснени чрез ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня. По-високото съдържание на извлечени въглехидрати от овчите кожи (*табл. III.10*), дава възможност за поемане на вода от кожата при доопресняване. В резултат се намалява и времетраенето на процеса при овчите кожи в сравнение с класическата технология.

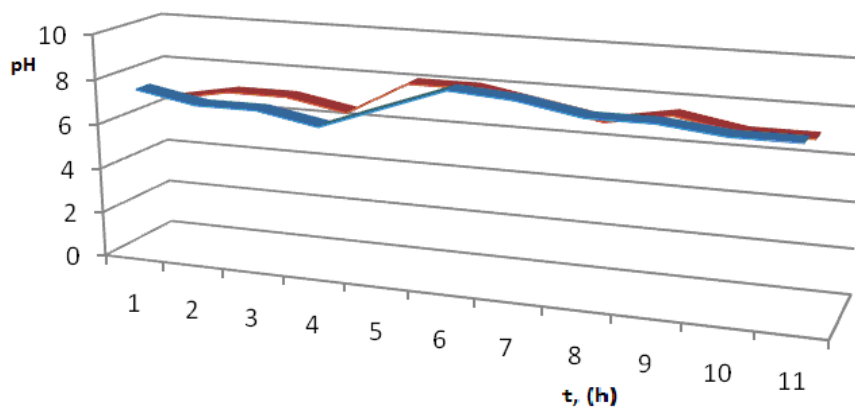
Табл. III.12 Стойности за перманганатна окисляемост по алкалния метод на разтвори до варосването

вид кожи /начин на обработка/	[g/l]	n
Овчи кожи /класическа обработка/	1,6 ±0,1	2x3
Овчи кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	4,2 ±0,1	2x3
Овчи кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	4,8 ±0,1	2x3
Свински кожи /класическа обработка/	1,4 ±0,1	3x3
Свински кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	3,8 ±0,1	3x3
Свински кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	4,0 ±0,1	2x3

От данните от *табл. III.12* може да се направи заключение, че при ензимна обработки стойностите на ПО на отпадните разтвори са по-високи от тези при класическата обработка на кожата. Това се обяснява с повишеното количество извлечени междувлакнести вещества (*табл. III.7*, *табл. III.9* и *табл. III.10*)

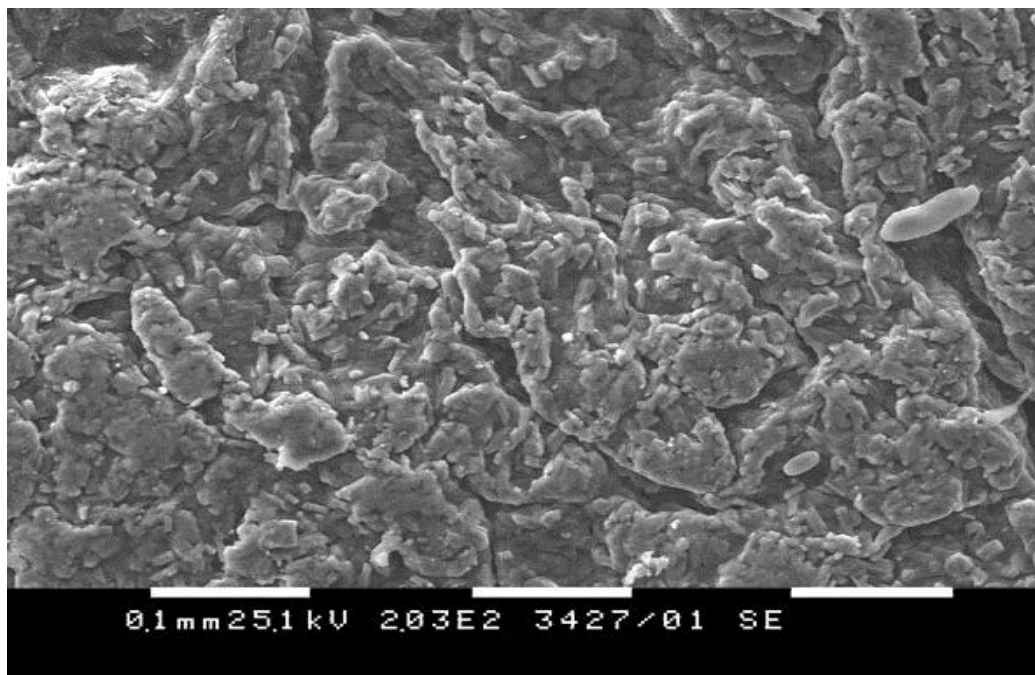
Фиг. III.8. Зависимост на рН на разтвора, $a=f(t)$ при протичане на процесите доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване

Промяната на рН на средата по време на процеса ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване, спрямо изисквания на ензимните препарати.

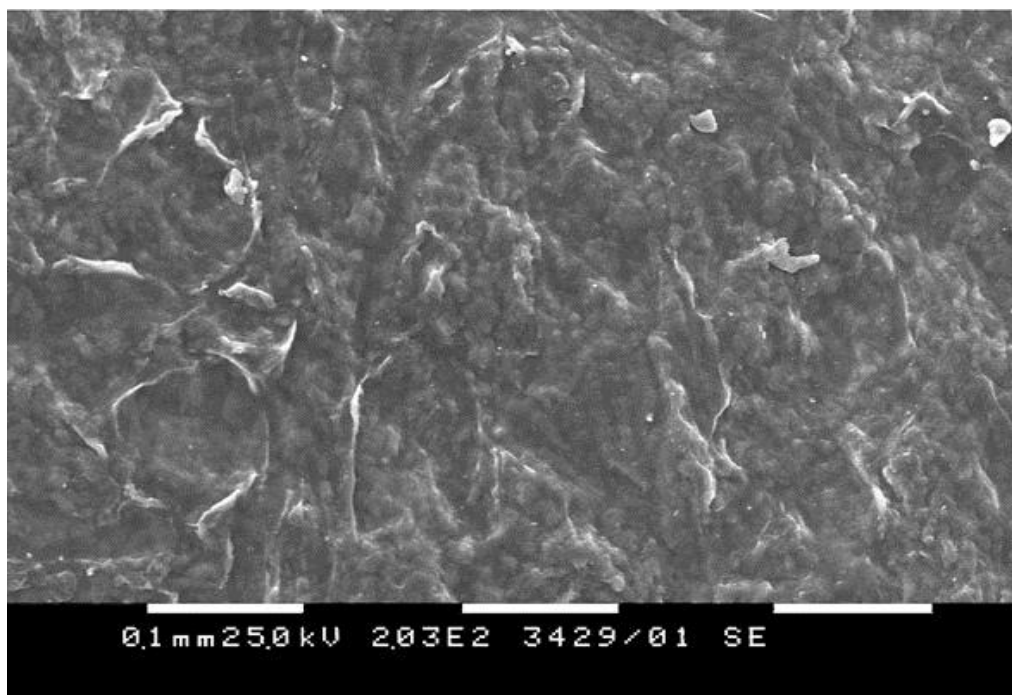


Вижда се, че изследваната технологична схема за ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня удовлетворява изцяло изискванията на ензимите по отношение на рН на средата.

фиг. III.8: Електронно-микроскопски напречен разрез на проба от свинска кожа, формалдехидно задъбена по класически преддъбилен вариант, увеличение 200 пъти



фиг. III.9 Електронно-микроскопски напречен разрез от проба на свинска кожа, формалдехидно задъбена по ензимен преддъбилен вариант (доопреснени, обезкосмени и обезмаслени в една баня), увеличение 200 пъти



При класическия преддъбилен вариант (фиг. III.8) колагенивите снопчета ясно се очертават, а при ензимния вариант (фиг. III.9), те са по-тънки и надлъжно разрехнати.

Всички опитни образци са завършени с хромово дъбене по класическа технология.

Табл. III.13 Физико-механичните показатели и температурите на сваряване на ензимно обработени свински кожи в зависимост от изследваните протеази

Вариант	n	относително удължение при пукане [%]	относително удължение при късане [%]	здравина на пукане [MPa]	якост на опън [MPa]	температура на сваряване [°C]
α-амилаза, неутрална протеаза и липаза	2	70	70	9,2	9,2	94
α-амилаза, алкална протеаза и липаза	2	87	87	8,3	8,3	90
α-амилаза, кисела протеаза и липаза	2	82	85	6,6	7,1	90
Степента на изчерпване на Cr₂O₃ за всички образци е над 45%.						
„Напа за облекло“ БДС 580/89		20-45%			над 6,0	

Данните в *табл. III.12* показват, че готовите хромово издъбени кожи имат, повишени удължения, резултат от разрехването на колагеновата структура под действието на протеазите. Показателят якост на опън отговаря на стандарта за облекло. Степента на омрежване след дъбене и за трите варианта е приблизително еднаква, незначително по-висока е температурата на сваряване на кожите от вариант - *α-амилаза, неутрална протеаза и липаза*. Пробите от този вариант имат по-ниски относителни удължения и по-висока здравина. Следователно неутралната протеаза има сравнително най-слабо разрехващо действие в сравнение с останалите изследвани протеази.

2.2. Варосване

2.2.1. Анализ и тълкуване

Табл. III.14 Концентрация на общи мазнини в отпадъчни разтвори след процеса варосване за свински и овчи кожи

Начин на обработка	Свински кожи [g/l]	п	Овчи кожи [g/l]	п
варово-сулфидно варосване с 0,9% Na ₂ S	0,052 ± 0,003	3x3	0,062 ± 0,002	2x3
варово-сулфидно варосване с 0,9% Na ₂ S и обезмаслителен ПАВ <i>Luthensol /BASF/</i> 0,3%	0,061 ± 0,003	5x3	0,065 ± 0,002	2x3
варово-сулфидно варосване с 0,9% Na ₂ S и неутрална сол NaCl 0,2%	0,051 ± 0,002	3	0,060 ± 0,003	3
варово-сулфидно и чисто варосване с 0,9% Na ₂ S	0,055 ± 0,003	4x3	0,062 ± 0,002	2x3
класическо варово-сулфидно варосване с 1,8% Na ₂ S	0,056 ± 0,002	6x3	0,063 ± 0,003	2x3
класическо варово-сулфидно и чисто варосване с 1,8% Na ₂ S	0,059 ± 0,002	2x3	0,066 ± 0,003	2x3

Табл.ІІІ.15 Масова част в % на екстрахируеми намазняващи вещества в кожната
тъкан след процеса варосване на свински и овчи кожи

	Свински кожи [%]	n	Овчи кожи [%]	n
варово-сулфидно варосване с 0,9% Na ₂ S	2,7	3x3	3,3	2x3
варово-сулфидно варосване с 0,9% Na ₂ S и обезмаслителен ПАВ <i>Luthensol /BASF/</i> 0,3%	2,2	5x3	2,7	2x3
варово-сулфидно варосване с 0,9% Na ₂ S и неутрална сол NaCl 0,2%	2,5	3	3,0	3
варово-сулфидно и чисто варосване с 0,9% Na ₂ S	2,9	4x3	3,1	2x3
класическо варово-сулфидно варосване с 1,8% Na ₂ S	2,8	6x3	2,9	2x3
класическо варово-сулфидно и чисто варосване с 1,8% Na ₂ S	2,4	2x3	3,0	2x3

От табл.ІІІ.14 и табл.ІІІ.15 се вижда, че:

- Наличието на обезмняващ ПАВ увеличава извличането на мазнини при процеса варосване;
- Наличието на неутрална сол /NaCl/ не води до значително извличане на мазнини от кожната тъкан, но прилагането му увеличава разхода за химикали, време и вода;
- От технологична и екологична гледна точка най-целесъобразно е прилагането на минимално количество Na₂S след ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмняване;

Табл. III.16 Концентрация на сулфидни йони в отпадъчни води след процеса варосване на свински и овчи кожи

Начин на обработка	Свински кожи [g/l]	n	Овчи кожи [g/l]	n
варово-сулфидно варосване с 0,9% Na ₂ S	0,375 ± 0,02	3	0,35 ± 0,02	3
варово-сулфидно варосване с 0,9% Na ₂ S и обезмаслителен ПАВ <i>Luthensol</i> /BASF/ 0,3%	0,375 ± 0,02	3	0,35 ± 0,02	3
варово-сулфидно варосване с 0,9% Na ₂ S и неутрална сол NaCl 0,2%	0,38 ± 0,02	3	0,36 ± 0,02	3
варово-сулфидно и чисто варосване с 0,9% Na ₂ S	0,38 ± 0,02	3	0,38 ± 0,02	3
класическо варово-сулфидно варосване с 1,8% Na ₂ S	0,51 ± 0,04	3	0,45 ± 0,04	3
класическо варово-сулфидно и чисто варосване с 1,8% Na ₂ S	0,51 ± 0,04	3	0,45 ± 0,04	3

От данните в табл. III.16 следва, че:

- приложението на неутрална сол, ПАВ и количеството на Ca(OH)₂ не влияят върху концентрацията на S²⁻ в отпадните води.

Табл. III.17 Концентрация на общ белтък в отпадъчни бани след процеса варосване

Вид кожи /начин на обработка/	[mg/l]	n
Овчи кожи /класическа обработка/	225	3
Овчи кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	200	3
Овчи кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	200	3
Свински кожи /класическа обработка/	205	3
Свински кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	195	3
Свински кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	180	3

От табл. III.17 следва, че:

- в отпадъчните води от процеса варосване отделените белтъци при процеса варосване по класическата технология са с по-високи концентрации в сравнение по ензимната технология. Този факт се дължи на вече извлечените белтъци (табл. III.8) при ензимното доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня.
- от овчите кожи са извлечени по-голямо количество белтъци в сравнение със свинските. Това се дължи на преобладаващите в овчите кожи липопротеиди. В свинските кожи свободните белтъци са предимно глобулни.

И при двата вида кожи в отпадъчните води не е открит хидроксипролин, следователно извлечените белтъци са предимно глобулни. Концентрацията на полипептидните остатъчни белтъци, е по-ниска от 0,1mg/l (откриваема минимална концентрация).

Табл. III.18 Концентрацията на монозахариди в отпадъчни бани
след процеса варосване

Вид кожи /начин на обработка/	[mg/l]	n
Овчи кожи /класическа обработка/	105	3
Овчи кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	80	3
Овчи кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	80	3
Свински кожи /класическа обработка/	90	5
Свински кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	60	5
Свински кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	60	3

От табл. III.18 следват изводите:

- концентрацията на отделените въглехидрати при процеса варосване по класическата технология е по-висок в сравнение с този по ензимната технология. Тази разлика се дължи на извлечените въглехидрати (табл. III.9) при ензимното доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня;
- от овчите кожи са извлечени по-голямо количество въглехидрати в сравнение със свинските. Това се дължи на преобладаващите в овчите кожи олиго- и поливъглехидратни структури, нехарактерни за свинските кожи;
- поради разрезването на кожната тъкан при ензимното третиране не се налага провеждане на чисто варосване.

Табл. III.19 Резултати на перманганатното окисление (ПО) след варосване

вид кожи /начин на обработка/	[g/l]	n
Овчи кожи /класическа обработка/	5,1 ± 0,2	3
Овчи кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	1,2 ± 0,1	3
Овчи кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	1,2 ± 0,1	4
Свински кожи /класическа обработка/	4,8 ± 0,2	4
Свински кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	1,1 ± 0,1	5
Свински кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	1,0 ± 0,1	3

От данните от *табл. III.19* може да се направи извода, че при класическата обработка стойностите на ПО са по-високи от тези при ензимните третирани кожи при процеса варосване. Тези резултати се обясняват с повишеното количество извлечени междувлакнести вещества (*табл. III.14* , *табл. III.17* и *табл. III.18*) по класическия вариант.

2.3. Обезваросване и омекчаване на замразени свински и овчи кожи

2.3.1. Анализ и тълкуване

Табл. III.20 Концентрация на мазнини в отпадъчния разтвор след процеса обезваросване и омекчаване в една баня на свински и овчи кожи

Вид процес	Свински кожи [g/l]	n	Овчи кожи [g/l]	n
обезваросване с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; омекчаване с панкреопон	0,062 ± 0,003	12x3	0,071 ± 0,002	7x3
обезваросване с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, HCOOH ; омекчаване с панкреопон	0,061 ± 0,002	3x3	0,072 ± 0,002	3
обезваросване с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; NaCl ; омекчаване с панкреопон	0,061 ± 0,002	2x3	0,072 ± 0,002	3

Табл.ІІІ.21 Масова част в % на екстрахируеми намаляващи вещества в кожната тъкан след процеса обезваросване и омекчаване на свински и овчи кожи

Вид процес	Свински кожи [%]	n	Овчи кожи [%]	n
обезваросване с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; омекчаване с панкреопон	3,2	12x3	3,9	7x3
обезваросване с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, HCOOH ; омекчаване с панкреопон	3,1	3x3	3,7	3
обезваросване с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; NaCl ; омекчаване с панкреопон	3,1	2x3	3,8	3

От табл.ІІІ.20 и табл.ІІІ.21 се вижда, че:

- количеството на извлечени те мазнини не се влияе от неутралните соли и слабите киселини;
- мазнините в овчите кожи се извличат в отпадъчните бани в по-големи количества при процесите обезваросване и омекчаване, в сравнение с процеса варосване.

Табл.ІІІ.22 Концентрация на общ белтък в отпадъчния бани след процеса обезваросване и омекчаване

Вид кожи /начин на обработка/	[mg/l]	n
Овчи кожи /класическа обработка/	105 ± 5	2x3
Овчи кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	85* ± 5	2x3
Овчи кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	70* ± 7	3x3
Свински кожи /класическа обработка/	100 ± 5	3x3
Свински кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	80* ± 6	5x3
Свински кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	50* ± 5	3x3
* при ензимните процеси са преизчислени спрямо празна проба		

От табл. III.22 могат да се направят изводите:

- значителна част от белтъците се освобождават след обезваросването, което се дължи на „алкалното свръхнабъбване” и последвалото обезводняване на кожната тъкан. Това води до освобождаване на белтъчните остатъци (получени при варосване) и отделянето им в отпадната баня;
- количеството на отделения белтък при употреба на неутрална протеаза след варовите процеси при обработката на свински и овчи кожи е по-голямо в сравнение с тези на алкалната протеаза. Това се дължи на значително по-голямото количество извлечени белтъци в доопреснителните процеси с алкална протеаза (табл. III.8).

Табл. III.23 Концентрация на монозахариди в отпадъчни бани след процеса обезваросване и омекчаване

Вид на кожи /начин на обработка/	[mg/l]	n
Овчи кожи /класическа обработка/	за всички варианти 25 ± 3	>30
Овчи кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/		
Овчи кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/		
Свински кожи /класическа обработка/		
Свински кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/		
Свински кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/		

Данните в табл. III.23 ни показват, че количеството на отделените монозахариди не се влияе от използваните в доопреснителните процеси ензими и/или избора на технология, а е чувствително само при промяната на рН на средата. При определено рН се отделят определени въглехидрати и/или деструктират техни по-високомолекулни съединения.

Табл.ІІІ.24. Перманганатно окисление по алкалния метод на разтвори след варосване

Вид кожи /начин на обработка/	[g/l]	n
Овчи кожи /класическа обработка/	2,0 ±0,1	2x3
Овчи кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	0,8 ±0,1	2x3
Овчи кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	0,7 ±0,1	2x4
Свински кожи /класическа обработка/	0,9 ±0,1	2x3
Свински кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	0,7 ±0,1	2x4
Свински кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	0,6 ±0,1	2x4

2.4. Обезмасляване на омекчени кожи

2.4.1. Оптимизиране на процеса обезмасляване на омекчени кожи

Табл.ІІІ.25 Концентрация на свободни мазнини в отпадъчния разтвор след процеса обезмасляване на омекчени свински и овчи кожи в зависимост от изследваните препарати

Вид процес	Свински кожи [g/l]	Овчи кожи [g/l]
липаза и омокрящ ПАВ	за всички кожи 0,025 ± 0,003	за всички кожи 0,031 ± 0,002
липаза и обезмаслител ПАВ		
липаза, алфа-амилаза и омокрящ ПАВ		
липаза, алфа-амилаза и обезмаслител ПАВ		
омокрящ и обезмаслител ПАВ (рН 6,5-8)		
Na ₂ CO ₃ ; обезмаслител ПАВ (рН 9-10)		
* и за двата вида кожи n>30		

Табл. III.26 Съдържание на екстрахируеми намаляващи вещества в кожната тъкан от процеса обезмасляване на омекчени свински и овчи кожи

Вид процес	Свински кожи [%]	Овчи кожи [%]
липаза и омокрящ ПАВ	1,85	2,05
липаза и обезмаслител ПАВ		
липаза, алфа-амилаза и омокрящ ПАВ		
липаза, алфа-амилаза и обезмаслитен ПАВ		
омокрящ и обезмаслитен ПАВ (pH 6,5-8)		
Na ₂ CO ₃ ; обезмаслитен ПАВ (pH 9-10)		
* и за двата вида кожи n>30		

От табл. III.25 и табл. III.26 се вижда, че за изследваните комбинации от препарати извличане на мазнини от кожната тъкан за свински и овчи кожи е еднакво.

Табл. III.27 Концентрация на общ белтък в отпадъчни бани от процеса обезмасляване на омекчени свински и овчи кожи

Вид кожи /начин на обработка/	[mg/l]	n
Овчи кожи /класическа обработка/	210 ±5	2x3
Овчи кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	180* ±7	4x3
Овчи кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/		
Свински кожи /класическа обработка/	180 ±5	2x3
Свински кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	160* ±5	3x3
Свински кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/		
* при ензимните процеси са преизчислени спрямо празна проба		

От табл. III.27 следва, че:

- видът на ензима в доопреснителната технология за свински и овчи кожи не оказва влияние върху стойностите на извлечените мазнини при процеса обезмасляване след омекчаване;
- при класическата технология има „отмиване” на белтъчни остатъци, отделени при омекчителните процеси.

Табл. III.28 Концентрация на монозахариди в отпадъчни бани след процеса
обезмасляване на омекчени свински и овчи кожи

Вид на кожи /начин на обработка/	[mg/l]
Овчи кожи /класическа обработка/	за всички образци 3 ± 1
Овчи кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	
Овчи кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	
Свински кожи /класическа обработка/	
Свински кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	
Свински кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/	
* за двата вида кожи n>20	

Данните в табл. III.28 показват, че количеството отделени монозахариди не зависи от използваните в доопреснителните процеси ензими и/или избора на технология, а е чувствително само при промяната на рН на средата. При определено рН се отделят определени въглехидрати и/или деструктират техни по-високомолекулни съединения.

Табл. III.29 Резултати за перманганатното окисление на разтвори след обезмасляване
на омекчени свински и овчи кожи

Вид на кожи /начин на обработка/	[mg/l]	n
Овчи кожи /класическа обработка/	65 ± 5	3
Овчи кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	50 ± 5	7
Овчи кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/		
Свински кожи /класическа обработка/	55 ± 5	3
Свински кожи /ензимна обработка – неутрална протеаза/	45 ± 5	8
Свински кожи /ензимна обработка – алкална протеаза/		

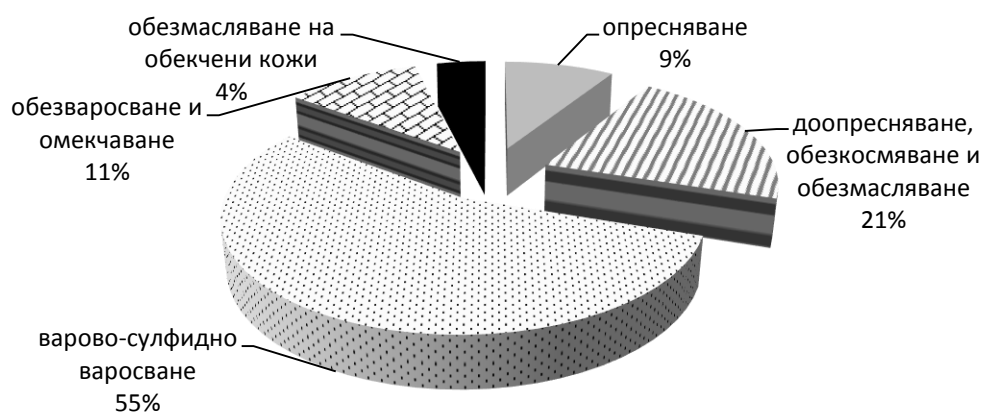
Въз основа на данните от табл. III.28 се потвърждава заключението, че стойността на ПО е пропорционална на количеството извлечени белтъци в дадения процес (табл. III.25 , табл. III.27 , табл. III.28).

Технологични предимства на ензимната преддъбилна технология на свински и овчи кожи:

1) Времетраене на процесите:

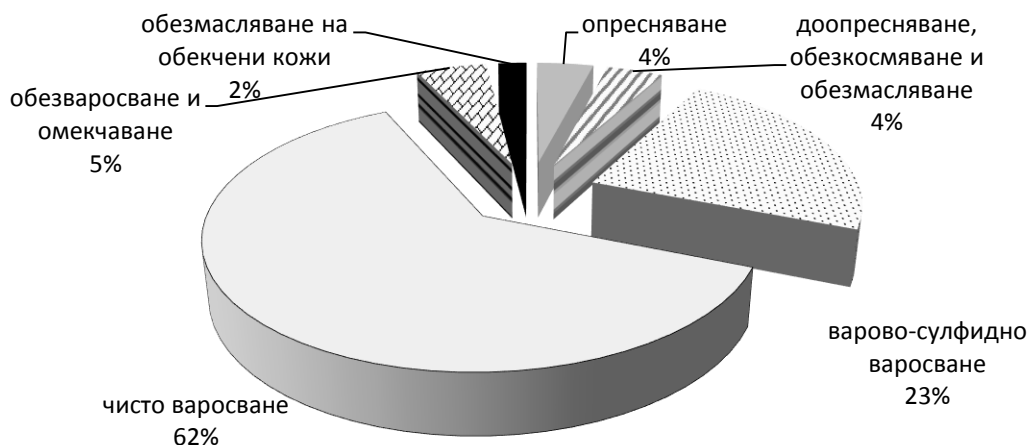
Дялова част в проценти на времетраенето на всеки преддъбилен процес на **ензимната технология за свински кожи** е илюстрирано *фиг. III.10*.

Фиг. III.10 Дялова част в проценти на времетраенето на всеки преддъбилен процес на ензимна обработка на свински кожи [общо 33 часа]



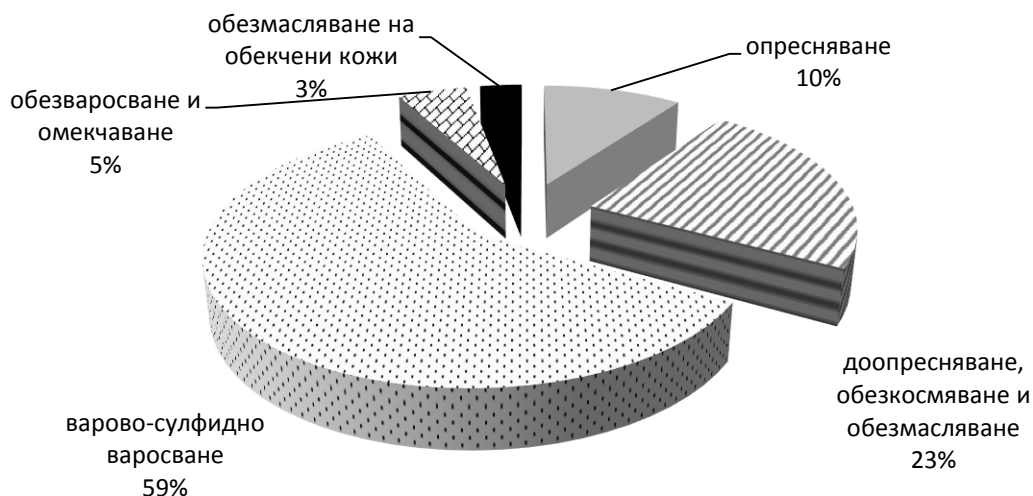
Дялова част в проценти на времетраенето на всеки преддъбилен процес на **класическата технология за свински кожи** е илюстрирано в *фиг. III.11*.

Фиг. III.11 Дялова част в проценти на времетраенето на всеки преддъбилен процес на класическа технология за свински кожи [общо 77 часа]



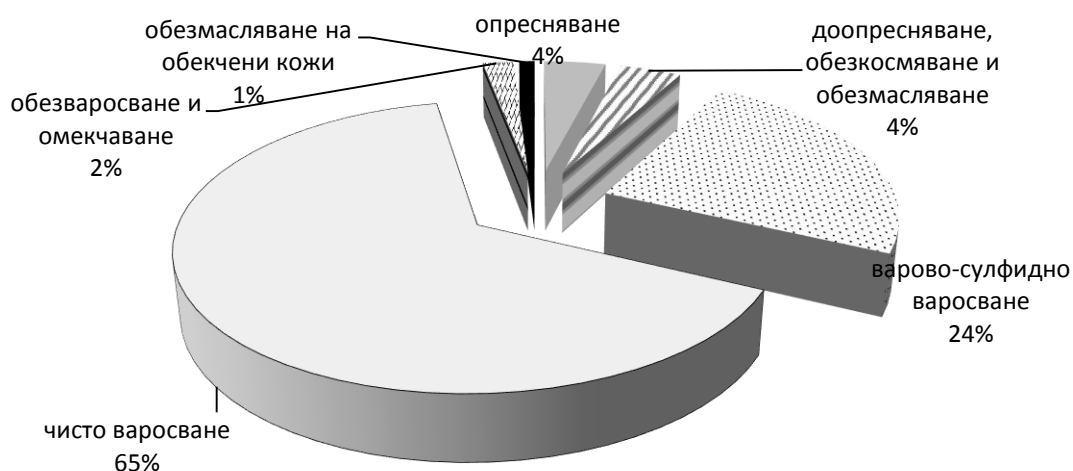
Дялова част в проценти на времетраенето на всеки преддъбилен процес на **ензимна технология за овчи кожи** е илюстрирано в *фиг. III.12*.

фиг. III.12 Дялова част в проценти на времетраенето на всеки преддъбилен процес на ензимна технология за овчи кожи [общо 30 часа и 30мин]



Дялова част в проценти на времетраенето на всеки един преддъбилен процес на класическа технология за овчи кожи е илюстрирано в *фиг. III.13.*

фиг. III.13. Дялова част в проценти на времетраенето на всеки преддъбилен процес на класическа технология за овчи кожи [общо 74 часа]



- с прилагането на ензимни препарати в преддъбилната обработка на овчи и свински кожи, времетраенето на процесите се намалява с 40%, поради елиминирането на процеса чисто варосване на свински кожи и с около 5% от опреснителните процеси;
- ензимното обезмасляване е с 15% по-кратко в сравнение с класическите обезмаслявания чрез прилагане на ПАВ.

2) Разход на вода.

Внедряването на ензими в химичните технологии за обработка на овчи и свински кожи и провеждането на процесите в една баня намалява с 18% количеството вода.

3) Разход на химически вещества /екологични предимства/:

- намалено е употребата на химически инертният NaCl със 100% при свинските кожи и с 80% при овчите кожи и на Na_2CO_3 с 60% при свинските кожи и с 40% при овчите кожи;
- количеството на силно токсичния за животинския свят Na_2S е намалено с 60% за свинските и с 40% за овчите кожи (дължащо се на контролируемото обезкосмителното действие на ензимните препарати;
- намалено е използването на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с 42% (дължащо се на предварително извлечените въглехидрати и глобулни белтъци от кожната тъкан).

4) Твърди отпадъци:

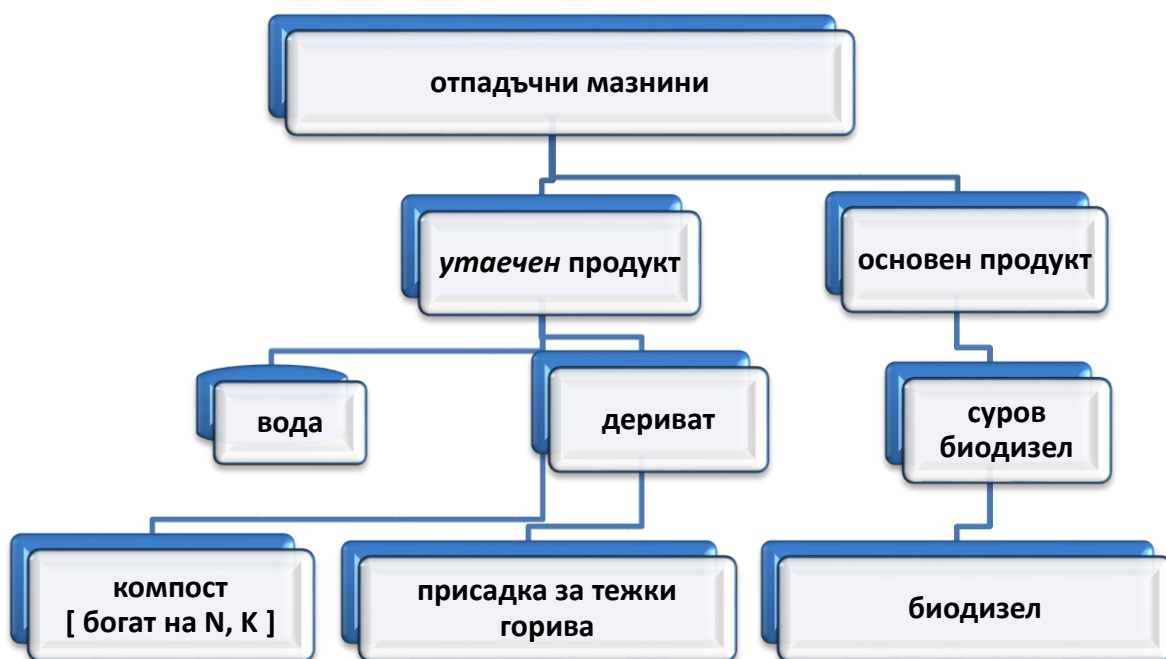
употребата на ензимни препарати при преработката на кожи не внася допълнително твърди отпадъци, а и намалението е за сметка на икономия на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ е с около 4-5%;

фиг. III.15. Масови части в проценти на извлечени мазнини при ензимна преддъбилна обработка за свински и овчи кожи



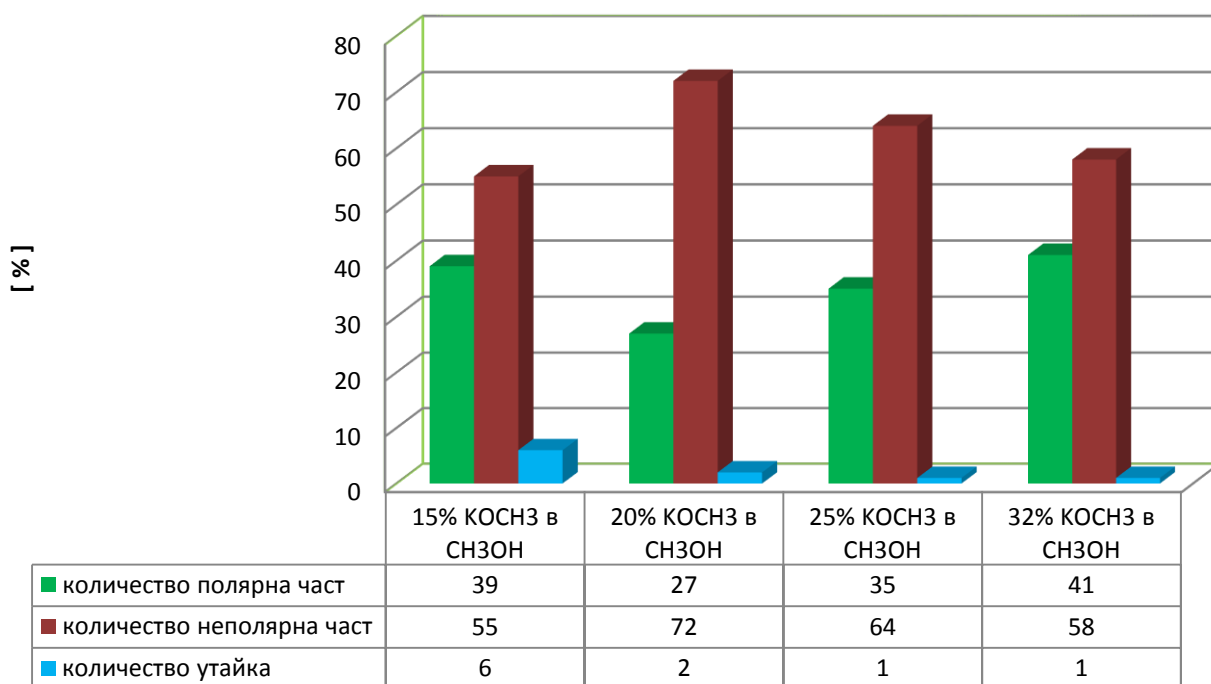
3. Оползотворяване на отпадъчни мазнини от кожарското производство

Предлага се следната технологична схема за получаване на биодизел, TAG и компост от отпадъчни мазнини от кожарското и кожухарско производство.



3.1. Получаване на суров биодизел

Табл. III.30 Влияние на концентрацията на $KOCH_3$ в CH_3OH върху параметрите в продукта: количество полярна част, количество неполярна част и количество утайка



От данните в *табл. III.30* за параметър с количество неполярна част избираме на 20% р-р на KOCH_3 в CH_3OH .

Така готовата смес от разтвори и утайка с различна плътност постъпва в делителна гравитационна уредба с температура $50-55^\circ\text{C}$ след 180 min, без допълнително загряване се отделят двете крайни фази:

- лека (неполярна) – суров биодизел
- тежка (полярна) – наречена за кратко „дериват”

Леката част е с плътност 0,81-0,83 g/ml и покрива изискванията на дизеловите двигателни уредби. Така полученият продукт се характеризира с:

- темп. на замръзване $-15\div-18^\circ\text{C}$
- по-висока основност, $\text{pH}\approx 8.5-9$
- съдържание на свободни мастни киселини разтворени в суровия биодизел под 0,1%
- съдържание на метанол, под 0,5%
- афинитет към уедряване на частиците и тяхното седиментиране
- „неприятен мириз” – дължащ се на съдържащите се в него протеини, предимно от хидрофобен характер.

Тези свойства на получения „суров биодизел“ налага и някои изменения в получаването на крайния продукт.

3.2. Рафиниране на суровия биодизел

- Отделянето на метанола е нежелателно, тъй като:
 - ✓ метанолът е добро гориво;
 - ✓ в малки концентрации подобрява работата на дизеловия двигател като забавя евентуалната ароматизация на модифициране животински мазнини
 - ✓ той е сред най-добрите хомогенизатори и така забавя седиментирания.
- С цел избистряне и стабилизиране на биодизела се прибавя:
 - ✓ изо-пропилов алкохол - 0,2%
 - ✓ о-ксилен - 0,1%
- За неприятният мириз препоръчваме единствено прибавяне на минерален дизел в количество 1-2% за зимния и 3-4% за летния дизел за достигане на B95 и B98 стандарт.
- Понижаването на pH на биодизела се постига с прибавяне на 0,3% оцетна киселина при интензивно разбъркване и температура 45°C за време 45 мин. Така получената суспензия от:
 - полярна (вода и разтворени в нея хидрофилни белтъци /0,5%/, остатъчни въглехидрати /0,3%/, K^{2+} , Na^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} - соли)

- неполярна (естерифицирани мазнини и чисти мастни киселини /min 25%/)

Последващото разделяне се извършва в гравитационна делителна уредба при температура от 40°C.

абл. III.31. Показатели на биодизел базиран на модификация на животински мазнини, отпаднали при процеса „лешене” в кожарското и кожухарско производство

№	Показатели	Изисквания към дизелово гориво за дизелови двигатели	биодизел
1.	Пламна температура, °C	не по-ниска от 55	107 ÷ 123
2.	Коксов остатък на 10 % остатък от дестилация, %	не повече от 0,20	0,11 ÷ 0,16
3.	Пепел, % wt	не повече от 0,01	0,003 ÷ 0,007
4.	Вода, mg/kg	не повече от 200	185 ÷ 193
5.	Механични примеси, mg/kg	не повече от 24	16 ÷ 21
6.	Корозия върху медна пластина (3 часа при 50°C), bale	не повече от 1	0,8 ÷ 1,2
7.	Окислителна стабилност, g/t ³ .	не по-висока от 25	18,7 ÷ 24,2
8.	Сяра, % wt	не повече от 0,035	0,0041 ÷ 0,0047
9.	Гранична температура на филтруемост през студен филтър, °C, не повече от: зима (степен E) лято (степен A)	Минус 15	8% отклонение от стандарта
10.	Плътност при 15°C, kg/m ³	820-860	810 ÷ 865
11.	Вискозитет при 40°C, mm ² /s	2-4,50	3,15 ÷ 4,25
12.	Цетанов индекс, не по-нисък от	46	53 ÷ 56
13.	Дестилационни характеристики, % vol.: при 250°C дестилат, при 350°C дестилат, при 370°C дестилат,	не повече от 65 не по-малко от 85 не по-малко от 95	58 ÷ 64 87 ÷ 91 94 ÷ 96

Полученият продукт представлява прозрачна, лесно запалима течност със специфична миризма. От данните в табл. III.31 следва, че:

- предложената горивна смес покрива всички изисквания за съвременни дизелови двигатели, следователно може да се нарече дизелово гориво. Органолептично се

установи, че двигателя работещ с изследваното гориво е изключително тих и динамичен. Отсъства специфичната миризма при изгаряне, характерна за биодизел от растителен произход - на „пържени зеленчуци“;

- съхранението и транспорта се извършва в закрити резервоари, отговарящи на система за управление на околната среда

В заключение, полученият биодизел има по-малка пластичност в сравнение с обикновения дизел при ниски температури. Пластичните свойства на биодизела и дизела при студено време са изключително важни. За разлика от бензина, обикновеният дизел и биодизелът започват да замръзват или да се желират при понижаване на температурата. В резултат, филтрите се запушат или горивото не може да се всмуква от резервоара към двигателя.

След направен анализ на данни от големи производители на дизелови двигатели [146÷148], следва че предложения биодизелов продукт може да се използва смесен във всякакво съотношение с минерален дизел, след предварително подновени силиконови горивопроводи и нов горивен филтър.

Резултатите в *табл. III.30* показват, че полученият биодизел изцяло покрива изискванията на повечето стандарти, а именно:

- B2, B5, B10 за високонатоварена пътна и извънпътна техника;
- B20, B30, B33 и B40 за градски, извънградски автобуси и лекотоварна техника;
- B90, B95 – за градски автобуси, подемна техника, електрогенератори, моторни помпи и др.

3.3. Оползотворяване на страничните продукти

Отделеният при разделянето дериват с полярен характер е богат на глицерин, К-соли (предимно с белтъци и глицерина). Животинските мазнини да съдържат и белтъци отделянето на рафиниран глицерин и КОН е икономически нерентабилно. Ето защо се предлага следната концепция:

Да се получат от деривата:

- TAG
- компост (богат на N и K).

TAG е перспективен продукт който намалява: „чукането“ на бензиновия двигател, прибавен към биодизела намалява температурата на замръзване и т.н. Използваното количество КОН е най-рентабилно да се използва заедно с белтъчните остатъци (съдържащи N) във вид на компост и така да се използва като тор.

А. Получаване на TAG

Предварително загрята до 45°C дериватационна смес се смесва с 0,3% HCl (спрямо първоначалната маса на мазнината) и се разбърква 20min при ниски обороти с цел да се хидролизират съединенията на K⁺ и глицерина.

Последва прибавяне на оцетна киселина (21% от първоначалната маса на мазнината) на три пъти и 0,1% H₂SO₄. Процесът протича за 90min, като температурата не трябва да пада под 20°C при енергично разбъркване и може да се представи по следната схема:

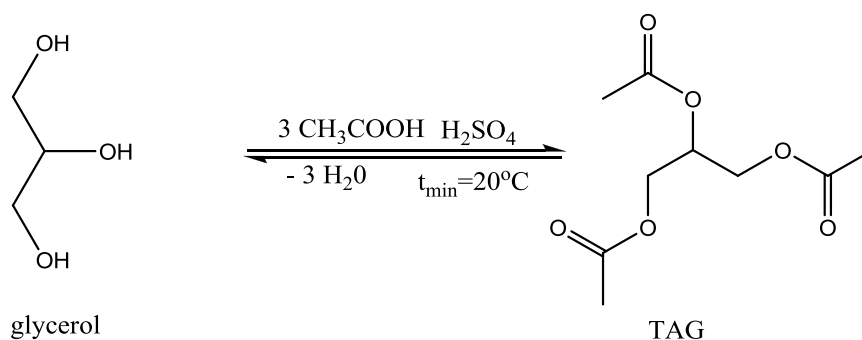


схема.1

Сместа се подлага на разделяне в гравитационна разделителна уредба на две фази:

- лека (полярна), в която са разтворени KCl, TAG (поради малката си растворимост 60g/l), разтворени белтъци;
- тежка (неполярна) – TAG и около 1-2% acrolein.

Леката фракция се охлажда и отново се подлага на разделяне след 1 час престой и така се отделя известно количество TAG.

Макар и в ниски концентрации се съдържа и acrolein в следствие на отнасянето на глицерина в кисела среда (схема.2).

Превръщане на глицерол в акролейн в кисела среда

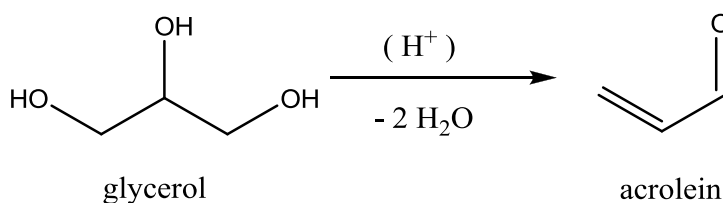


схема.2

Акролейнът е потенциално гориво, ето защо е ценно съпътстващо вещество с TAG.

След направените експерименти по-отношение на прилагането на TAG той може да се използва за:

- добавяне към суров биодизел (0,3-0,5 %) – ПОНИЖАВА ТЕМПЕРАТУРАТА НА ЗАМРЪЗВАНЕ;
- добавяне към минерален дизел (0,3-0,5 %) – ПОНИЖАВА ТЕМПЕРАТУРАТА НА ЗАМРЪЗВАНЕ;
- добавяне към тежки (черни) горива (0,1-0,3 %) – ХОМОГЕНИЗИРА ГОРИВОТО;
- добавяне към газьол (0,2-0,3) – ПОНИЖАВА ТЕМ. НА ЗАМРЪЗВАНЕ И ПОЧИСТВА ГОРЕЛКАТА.

В този си вид НЕ Е ПРИЛОЖИМ ЗА УПОТРЕБА В БЕНЗИНОВИ АВТОМОБИЛИ. Нужна е допълнително пречистване, което не е икономически обосновано.

В. От водоразтворимата фракция при дестилацията под вакуум (темп. 35-40⁰C) и се получава сух продукт, съдържащ:

1. К – 27-35%
2. N – 14 -18%

Отделената вода от изпаряването е годна за други хим. процеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ:

- а. получен е евтин и високо-качествен биодизел от животински мазнини, който отговаря на изискванията на стандарти за многообразна техника
- б. получен е TAG с насоченост като добавка за редица горива
- в. получен е компост, подходящ като тор за земеделието

ИЗВОДИ:

1. Оптимизирани и технологично доказани са условията за провеждането в една баня на процесите: ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване на свински и овчи кожи с три ензимни препарата.
2. Доказан е изборът на вида на протеазите при съвместно провеждане на ензимно доопресняване, обезкосмяване и обезмасляване в една баня при двата вида изследвани кожи.
3. Установени са разликите в механизмите на ензимното обезмасляване на свински и овчи кожи в зависимост от липолитичните препарати:
 - най-широк дял на неестерифицирани масти киселини е получен при ензимната катализа на липидите при действието на Greasex 50L, следван от NovoCor ADL и сравнително най-малък е дялът на получените неестерифицирани мастни киселини от липаза BVP.
4. Уточнени са параметрите на обезмасляването на свински и овчи кожи при процесите: варосване, обезваросване и омекчаване, обезмасляване, като следствие на предходните ензимни процеси.
5. Установени са екологичните и технологични предимства в сравнение с текущи технологии на ензимното обезмасляване в преддъбилната обработка на свински и овчи кожи:
 - ензимното обезмасляване е с 15% по-кратко в сравнение с класическото обезмасляване;
 - разходът на вода намалява с до 8%;
 - намалява се разходът на NaCl с 100% при свинските кожи и 80% при овчите кожи;
 - намалява се разходът на Na_2CO_3 с 60% при свинските кожи и с 40% при овчите кожи;
 - разходът на Na_2S се намалява с 60% при свинските и с 40% за овчите кожи;
 - намален е разходът на калкхидрат с 42%;
 - повишава се степента на изчерпване на Cr-соли от дъбилните бани;
 - общо времетраенето се намалява с 40%.
6. Разработена е технологична схема за оползотворяване на отпадъчните мазнини от свински и овчи кожи във висококачествени биодизел, триацетилглицерин и компост.

ПРИНОСИ:

Доказани са параметрите за провеждане на ензимно доопресняване, ензимно обезкосмяване и ензимно обезмасляване с три ензима в една баня както за свински, така и за овчи кожи с повишено съдържание на естествени мазнини.

Установени са разликите в механизмите на ензимното обезмасляване на свински и овчи кожи при известни липолитични препарати (липаза BVP, NovoCor ADL, Greasex 50L).

делът от получените неестерифицирани мастни киселини от разпадните продукти от липолитичното действие е най-висок при действието на Greasex 50L, следван от NovoCor ADL и сравнително най-малък при липаза BVP.

Уточнени са факторите на обезмасляването в процесите варосване и омекчаване на ензимнотретиран свински и овчи кожи.

Установени са различията между свинските и овчи кожи по отношение на отделянето на междувлакнестите вещества, при ензимното обезмасляване, които замърсяват отпадъчните води.

Изследваното ензимно третиране на увеличава замърсяването на отпадъчните води в лабораторни условия предимно.

Разработена е технологична схема за оползотворяване на отпадъчни мазнини от свински и овчи кожи във висококачествени биодизел, триацетилглицерин и компост.

Доказани са екологичните и технологични предимства на ензимната преддъбилна обработка на свински и овчи кожи, които водят до рационализиране на технологиите.

Списък на публикации и участия в научни форуми

Издадени публикации:

1. В.Цанов, Д. Иванова – Изследване върху обезмасляването при екологична преддъбилна обработка на замразени свински кожи – Текстил и облекло ISSN 1310-212x бр.10 год. LVIII, p. 303-305, 2010
2. Tsanov, V., Ivanova, D., Koleva, M. Comparing the impact of lipolytic enzyme preparations in additional soaking and degreasing of fleshed pig and sheep skins, Revista 12, 3 p.175-182, 2012 , IPF-B+

Представяне с презентация или постер, отпечатани в сборници:

1. Ivanova, D; Vasilev, D; Backova, I; Tsanov, V; Koleva, M, Optimization of the Pretanning processes of soaking, unhairing and defatting in one bath of pig skins, 1st International Leather Engineering symposium “Leather Industry Environment and Progressive technologies” – 29.04.-01.05.2009, Izmir, Turkey p. 499-503
2. Tsanov, V; Ivanova, D; Koleva, M –Obtaining biodiesel, TAG and compost derived from fleshing - ICAMS 2010 - 3-rd International Conference on Advanced Materials and Systems – Bucharest Romania, INCDTP-ICPI -September 16th-18th, p.411-416, 2010
3. Tsanov, V; Ivanova, D; Koleva, M - Investigation upon a combined method of tannage without chromium of enzymatic treated pig skins – ICAMS 2010 - 3-rd International Conference on Advanced Materials and Systems – Bucharest Romania, INCDTP-ICPI - September 16th-18th, p.319-324, 2010
4. Tsanov, V; Ivanova, D; Koleva, M; Simion, D - Investigation under the possibility for tanning of sheep skins with tannin for food industry Tannin C, II International Leather Engineering Congress, Innovative Aspects for Leather Industry, May 12-13, 2011, Izmir, Turkey, p.301-305
5. Tsanov, V; Ivanova, D; Koleva, M - Investigation upon degreasing of frozen pig skins in pretanning processes, II International Leather Engineering Congress, Innovative Aspects for Leather Industry, May 12-13, 2011, Izmir, Turkey, p.307-310

Постери в ХТМУ-София:

1. Tsanov, V; Ivanova, D; Vassilev, D; Koleva, M - Optimization of the pretanning processes of soaking, unhairing and defatting in one bath of pic skins– VI-ма НАУЧНА ПОСТЕРНА СЕСИЯ ЗА СТУДЕНТИ, ДОКТОРАНТИ И МЛАДИ УЧЕНИ, ХТМУ – София, С.III. II. 75, 21 май 2009г
2. Tsanov, V; Ivanova, D; Koleva, M - Obtainig biodiesel derived from fleshings – VII-ма НАУЧНА ПОСТЕРНА СЕСИЯ ЗА МЛАДИ УЧЕНИ ПОСВЕТЕНА НА 125 ГОДИНИ ОТ

РОЖДЕНИЕТО НА ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ, ХТМУ-София, С.І. П.19, 19 май
2010г.

УЧАСТИЕ В ПРОЕКТИ

1. Фонд научни изследвания – ДНТС 02/17 (НИС-853) по българо-румънски договор „Употреба на ензими като екологична алтернатива в кожарската промишленост“ 01.10.2010г.
2. НИС-ХТМУ „Екологична преддъбилна обработка на свински кожи“, договор No.10573/2009г.
3. НИС-ХТМУ „Екологично дъбена на свински кожи“, договор No.10731/2010г.
4. НИС-ХТМУ „Изследване на дъбилни продукти на растителна основа“, договор No.10826/2011г.
5. НИС-ХТМУ „Ензимна преддъбилна обработка на овчи кожухарски кожи“, договор No. 10991/2012г.