

На правах рукописи



**РОМАНОВА**  
**Анна Николаевна**

**Разработка технологий биохимической модификации шерсти  
и материалов на ее основе**

Специальность: 05.19.02 – Технология и первичная обработка  
текстильных материалов и сырья

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой  
степени кандидата технических наук

- 3 ИЮН 2010

Санкт-Петербург 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» на кафедре инженерной химии и промышленной экологии

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Шамолина Ирина Игоревна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Киселев Александр Михайлович

кандидат технических наук  
Суржко Лариса Федоровна

Ведущая организация: ОАО «Научно-исследовательский институт технических тканей»  
(г. Ярославль)

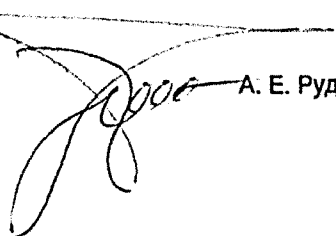
Защита состоится *25 мая* 2010 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. № 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна.

Текст автореферата размещен на сайте университета: <http://www.sutd.ru>

Автореферат разослан *« 23 » апреля* 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор технических наук, профессор

 А. Е. Рудин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность** исследования обусловливается важностью проблемы развития сырьевой базы и ресурсосберегающих технологий шерстяной отрасли текстильной промышленности РФ, необходимым условием конкурентоспособности которой является выпуск высококачественной продукции, отвечающей требованиям международных стандартов и современным тенденциям развития технического регулирования в сфере промышленного производства. При этом следует учитывать, что шерстяные материалы и изделия имеют для нашей страны особое значение в силу ее климатических особенностей и являются элементом экономической безопасности. Вкладом в решение проблемы дефицита натурального шерстяного сырья могут служить разработки по получению заводской ферментативной шерсти (ЗФШ) и созданию волокнистых смесей, включающих шерстяные и льняные компоненты (коротковолокнистый лен), с выработкой на их основе изделий бытового назначения с улучшенными потребительскими свойствами. Для шерстяных сукон технического назначения, используемых в условиях повышенной влажности и контаминации микроорганизмами, важным показателем является их биостойкость. Это обуславливает необходимость придания сукнам антимикробных свойств для повышения срока эксплуатации. Еще одна важная проблема связана с тем, что при переработке шерсти накапливаются значительные количества не утилизируемых отходов, которые являются антропогенными биологическими загрязнителями окружающей среды, в связи с чем актуален поиск эффективных методов их утилизации.

В диссертационную работу включены материалы, выполненные в рамках международной программы «Наука ради Мира» Проект SFP № 973658 «Flax», госбюджетной темы Лентек № 1.4.04 от 01.01.2004 г. «Разработка технологических основ предотвращения загрязнения окружающей среды сбросами, выбросами и твердыми отходами производств текстиля, кожи и меха при улучшении потребительских свойств», АВЦП Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)».

**Цель работы** состоит в научном обосновании и экспериментальной разработке ресурсосберегающих биохимических процессов обработки шерстяных волокон и материалов, обеспечивающих повышение их качества, расширение сырьевой базы шерстяной отрасли, более эффективную утилизацию отходов.

### **Основные задачи работы:**

- исследование влияния обработки протеолитическим ферментом *Bacillus licheniformis* на свойства натуральной и заводской шерсти;
- обоснование и подтверждение целесообразности использования ЗФШ для производства смесовой пряжи, содержащей коротковолокнистый лен, с целью расширения сырьевой базы шерстяной отрасли;
- изучение закономерностей изменения свойств смесовой пряжи, содержащей шерсть и коротковолокнистый лен, при ее обработке ферментами целлюлазного комплекса;
- исследование процесса модификации технических сукон фермент-

ными препаратами и глутаровым альдегидом (ГА) с целью повышения их биостойкости;

- оценка влияния ферментативных обработок на результаты крашения шерстяных материалов кислотными красителями с целью повышения колористических и прочностных показателей окрасок;
- разработка способа биохимической конверсии шерстосодержащих отходов на основании изучения их состава и свойств;
- оценка технико-экономической эффективности и степени экологической безопасности разработанных биотехнологических процессов.

#### **Общая характеристика объектов и методов исследования**

Объектами исследования являлись шерстосодержащие материалы с различных стадий переработки шерсти (волокна, пряжи, ткани), сырьевые отходы и побочные продукты кожевенного производства. В процессах биохимической модификации изучаемых объектов использовали отечественные ферментные препараты и культуры базидиомицетов.

Исследования проводили по стандартным и описанным в научной справочной литературе методикам. В работе использованы методы математического моделирования и оптимизации технологических процессов, компьютерная техника и пакеты прикладных программ MS Excel, CurveExpert.

Инструментальные и аналитические методы соответствовали метрологическим нормам и правилам, обеспечивающим достоверность полученных результатов. Среднестатистическая погрешность измерений в стандартных условиях не превышала 5–7 %.

Исследования выполняли на кафедре инженерной химии и промышленной экологии и кафедре механической технологии волокнистых материалов СПГУТД, в ООО «Институт технических сукон».

**Научная новизна работы** состоит в следующем:

- оценено действие ферментного препарата *Bacillus licheniformis* на морфологическую структуру и физико-химические свойства волокон шерсти (натуральной и заводской) для их целенаправленного изменения, оказывающего положительное влияние на технологические процессы в шерстяном производстве;
- выявлены особенности и определены условия ферментативного обезволашивания сырьевых отходов овечьих шкур и получения ЗФС, предназначенной для выработки пряжи по аппаратной системе прядения;
- изучен и предложен способ модификации смесовой шерстольняной пряжи с использованием ферментов целлюлазного комплекса, улучшающих свойства льняного волокнистого компонента и полученного полуфабриката;
- научно обоснованы биохимические методы придания антимикробных свойств шерстяным сукнам специального назначения, основанные на сочетании обработок протеолитическими ферментами и ГА;
- найден эффект и предложен механизм интенсифицирующего действия предварительной ферментативной обработки шерстяных сукон на процесс их крашения кислотными красителями с активацией

сорбционно-диффузионных стадий и повышением колористических и прочностных показателей окрасок;

- обоснован и предложен метод биоконверсии шерстосодержащих отходов с использованием культур базидиомицетов, повышающих свою активность в условиях реализации способа.

Принципиальная новизна разработок подтверждается 3 патентами РФ (№ 47904 РФ, 2218457 РФ, 2310827 РФ).

**Практическая значимость работы** заключается:

- в создании эффективных ресурсосберегающих биотехнологических процессов, позволяющих улучшить свойства изделий бытового и специального назначения в шерстяной отрасли текстильной промышленности;
- в разработке новых видов смесовых аппаратных пряж кольцевого и пневмомеханического способов прядения на основе ЗФШ и коротковолокнистого льна;
- в расширении сырьевой базы шерстяной отрасли текстильной промышленности за счет использования побочных продуктов кожевенной и льняной отраслей промышленности;
- в создании технологий интенсифицированного крашения шерстяных тканей и придания антимикробных свойств техническим сукнам с использованием биохимических обработок текстильного материала;
- в повышении эффективности процессов утилизации невозвратных шерстосодержащих отходов от переработки шерсти с использованием биохимического метода.

**Апробация работы** Результаты диссертационной работы доложены, обсуждены и получили положительную оценку на Международной конференции «10<sup>th</sup> International Wool Textile Research Conference» (г. Аахен, Германия, 2000 г.), 4-ом конгрессе химиков-текстильщиков и колористов (Москва, 2002 г.), на Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Дни науки 2004» (Санкт-Петербург, 2004 г.), научной конференции по проекту NATO SfP № 973658 «FLAX» (Санкт-Петербург, 2004 г.), Международной научно-технической конференции «Волокнистые материалы XXI век» (Санкт-Петербург, 2005 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности» (Санкт-Петербург, 2006 г.), Международной научной конференции, посвященной 70-летию факультета прикладной химии и экологии СПГУТД (Санкт-Петербург, 2008 г.), научно-техническом совете ООО «Институт технических сукон» и расширенном семинаре по технологии текстильных материалов кафедр инженерной химии и промышленной экологии, химической технологии и дизайна текстиля, механической технологии волокнистых материалов СПГУТД.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе 3 патента, 2 статьи (из перечня ВАК РФ), 5 тезисов докладов в сборниках трудов научно-технических конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав. Диссертация изложена на 148 страницах машинописного

текста, содержит 34 рисунка, 37 таблиц, 149 наименований использованных источников, 13 приложений.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная и практическая значимость результатов работы.

В **первой главе** рассмотрены современные данные о строении и составе шерстяного волокна, определяющие возможности и перспективу его ферментативных модификаций.

Собраны и классифицированы сведения о современных способах ферментативной модификации шерстяных материалов. Наряду с привлечением методов инженерной энзимологии для разных стадий переработки шерсти интерес представляют процессы ферментативного обезволашивания шкур, ставящие целью сохранение свойств волокон. На основе опубликованных данных сделан расчет, оценивающий потенциальный объем ЗФШ для нашей страны в количестве нескольких сот тонн в год. Рассмотрены условия эксплуатации шерстяных прессовых сукон, показана необходимость разработки нового способа их защиты от биоповреждений, приведены общие требования к антимикробным составам для обработки текстиля. Рассмотрены нормативные и практические данные об образовании невозвратных отходов при переработке шерсти. Особенности химического состава отходов обуславливают поиск путей их утилизации при помощи биотехнологических методов.

На основе анализа литературы и потребностей производства сформулированы цель и основные задачи исследования.

**Вторая глава** посвящена описанию объектов и методов исследования. Экспериментальные исследования проводили с использованием шерстяных волокон, шерстольняных пряж, сукон технического и бытового назначения, сырьевых отходов овечьих шкур и невозвратных отходов шерстяного производства.

Использовали ферментные препараты производства ООО НПК «Ферментек» и ООО «Промфермент» (Москва), разработанные на кафедре химической энзимологии МГУ им. М.В. Ломоносова (проф. Сеницын А.П.), и культуры базидиомицетов из коллекции ЛЕ БИН им. В.Л. Комарова (вед. науч. сотр. Белова Н.В.)

Результаты исследований оценивали в соответствии с ГОСТ (для определения показателей качества волокон, пряжи, тканей), были применены отраслевые методы оценки валкоспособности шерстяных волокнистых смесей и жесткости пряжи при изгибе, методы определения активности ферментов, получены микрофотографии поверхности волокон с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

**Третья глава** посвящена изучению модифицирующего влияния ферментного препарата *Bacillus licheniformis* на натуральные волокна шерсти и его применению для получения ЗФШ.

Исследования проводили с различными видами волокон с помощью химических и физико-механических методов и микроскопии. Изменения

химических свойств волокон (таблица 1) свидетельствуют о гидролитическом расщеплении пептидных связей и появлении низкомолекулярных соединений, экстрагируемых из шерсти органическими растворителями. Образующиеся в волокнах amino-, нейтральные и депротонированные кислотные группы активны в реакциях нуклеофильного замещения, лежащих в основе многих химических процессов модификации шерсти.

**Таблица 1 – Влияние обработки ферментом *Bacillus licheniformis* #181 на химические свойства и потерю массы шерстяных волокон**

Вид шерсти	Растворимость, %		Содержание жиров и восков, %	Содержание свободных аминокрупп, ммоль/г	Потеря массы, %
	щелочная	в мочевино-гидросульфитном растворе			
Кроссбредная	18,5	14,7	0,53	3,25	1,9
	14,9	11,0	0,15	0,94	0,15
Мериносковая	19,8	15,0	0,50	3,55	1,5
	15,4	10,5	0,15	0,92	0,1
Цигайская	19,7	16,5	0,44	3,75	2,0
	16,2	12,0	0,30	0,91	0,1

Числитель – образцы после обработки, знаменатель – без обработки

Обнаружено влияние ферментативной обработки на коэффициент валкостойкости волокон шерсти. С помощью многофакторного эксперимента по методу Бокса-Хантера (при варьировании концентрации фермента от 0 до 1,0 % от массы волокна, pH от 7,0 до 9,0, температуры от 30 до 70 °С, времени обработки от 0 до 1 ч) получено уравнение регрессии, связывающей с доверительной вероятностью 95 % коэффициент валкостойкости  $W$  кроссбредной шерсти и параметры ферментативной обработки:

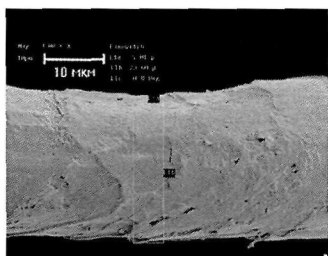
$$Y = -0,136 + 0,385X_1 + 1,009X_2 + 1,145X_4 - 0,0867X_1^2 - 0,423X_2^2 - 0,200X_3^2 - 0,259X_4^2,$$

где  $Y = \ln(74,5 - W)$ ;  $X_1$  – концентрация фермента;  $X_2$  – pH;  $X_3$  – температура;  $X_4$  – время.

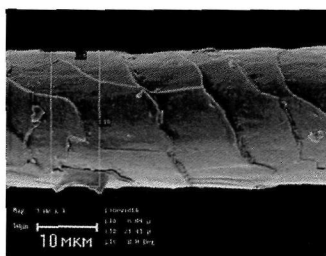
Показано, что наибольшее снижение коэффициента валкостойкости (до 10 %) достигается у шерсти, обработанной в растворе фермента с концентрацией 1 % при pH 8,6 и температуре 50 °С.

В результате ферментативной обработки наблюдается небольшое «сглаживание» поверхности волокон шерсти при сохранении чешуйчатого слоя (рисунок 1).

Экспериментально была показана возможность использования ферментного препарата *Bacillus licheniformis* для обезволашивания шкур. Объектами обезволашивания был лоскут сухосоленых шкур и шерсть-шкурка. Обезволашивание включало следующие стадии: промывка, отмока, ферментативная обработка, промывка. Применение на стадии отмоки отечественного



а



б

Рисунок 1 – Электронные микрофотографии мериносовой шерсти:  
 а – волокно, обработанное *Bacillus licheniformis* (1,0 % от массы волокна, рН 8,6, 50 °С, 1 ч), б – исходное волокно

антисептического препарата «Катапол» в количестве 0,2 % (масс.) позволило исключить из процесса гексафторсиликат натрия и уменьшить микробное загрязнение сырья (общее микробное число снижается с  $10^6$  до  $10^2$ ).

Для лоскута шкур использовали намазной способ ферментативной обработки, для шерсть-шкурки – ванный. Как обезволашивающий агент пре-парат *Bacillus licheniformis* значительно активней в сравнении с Протосубтилином ГЗх, при этом исключается применение сульфита натрия.

Установлено, что волокна ЗФШ однородны, сохранены их физико-механические свойства и топография чешуйчатой поверхности.

Волокна ЗФШ, снятые с лоскута сухосоленной шкуры, близки по характеристикам натуральным волокнам шерсти, применяемым в аппаратном прядении, уступая им по показателям равномерности свойств, вследствие чего ЗФШ следует перерабатывать в составе волокнистых смесей.

### Свойства ЗФШ

Тонина, мкм	29,7 (32)*
Средняя длина, мм	43,5 (35)*
Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	19,1 (17)*
Линейная плотность, текс	0,914
Потеря массы при обеспыливании, %	3,5

\*В скобках приведены коэффициенты вариации, %

Простые условия обезволаживания шерсть-шкурки и лоскута шкур позволяют рекомендовать данный метод для получения ЗФШ.

**Четвертая глава** посвящена включению ЗФШ в состав шерстолюбных праж и исследованию модификации шерстолюбной пряжи ферментами целлюлазного комплекса.

Определяли возможность частичной замены натуральной кроссбредной шерсти в аппаратной пряже кольцевого способа прядения (45 % кроссбредная шерсть, 30 % полиэфирное штапельное волокно, 25 % коротковолокнистый лен) на ЗФШ. При составлении экспериментальных прядильных



смесей пользовались расчетом резерва прядильной способности смеси по формуле А. А. Синицына и определением коэффициента валкоспособности смеси.

В экспериментальном производстве ОАО «Невская Мануфактура» была получена партия шерстольняной пряжи (5 % ЗФШ, 40 % кроссбредная шерсть, 30 % полиэфирное штапельное волокно, 25 % коротковолокнистый лен) в количестве 500 кг со следующими свойствами:

Линейная плотность, текс	100
Крутка, кр/м	400
Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	7,49
Коэффициент вариации, %	
по линейной плотности	6,5
по разрывной нагрузке	19,1
Содержание, % (масс.)	
растительного компонента	21,5
белкового компонента	48,2

Данная пряжа была использована в производстве костюмно-платьевой ткани.

В лабораторных условиях кафедры МТВМ под руководством проф. Труевцева Н.Н. была разработана и получена пневмомеханическим способом по аппаратной системе прядения шерстольняная пряжа, включающая 30 % ЗФШ, 30 % коротковолокнистого льна и 40 % полиакрилонитрильного волокна.

Для освоенного отечественной промышленностью ассортимента шерстольняных прях желательно снизить их жесткость и улучшить гигроскопические свойства. В связи с этим была изучена модификация шерстольняной пряжи ферментными препаратами целлюлазного комплекса, так как известны примеры использования таких ферментов для решения аналогичной проблемы при выработке чисто льняных и хлопко льняных прях.

Изучена модификация промышленно выпускаемой шерстольняной пряжи (с составом после промывки: 46 % мериносовая шерсть, 35,1 % полиэфирное штапельное волокно, 18,9 % коротковолокнистый лен), с помощью отечественных ферментных препаратов (Целловиридинами #1-60, #1-67/2, #1-67/5 и Mix B1), обладающих карбоксиметилцеллюлазной,  $\beta$ -глюканазной и  $\beta$ -ксиланазной активностями.

Обработку проводили в ацетатном буфере с pH 5,0 при температуре 50 °C в течение 1 ч, модуль ванны 30. Наибольший эффект в повышении капиллярности пряжи достигается с помощью ферментного препарата Целловиридин #1-67/5 (до 74 мм). Максимальное снижение жесткости при изгибе достигается в случае применения Mix B1 (с 0,626 сН·мм<sup>2</sup> до 0,283 сН·мм<sup>2</sup>).

Снижение жесткости при изгибе, равное достигаемому при использовании авиажных средств (до 10 %), происходит при использовании 0,05 г/л Mix B1 или 0,55 г/л Целловиридина #1-67/5. При этом потеря массы и разрывной нагрузки пряжи находятся в допустимых пределах (рисунки 2, 3). Поэтому предложено дополнить технологию получения смесовых шерстольняных

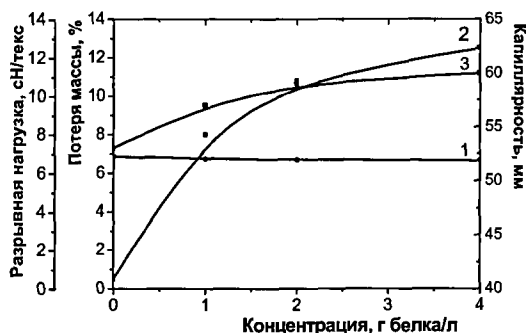


Рисунок 2 – Зависимости показателей шерстольнополиэфирной пряжи от концентрации ферментного препарата Mix B1: 1 – разрывная нагрузка; 2 – потеря массы; 3 – капиллярность

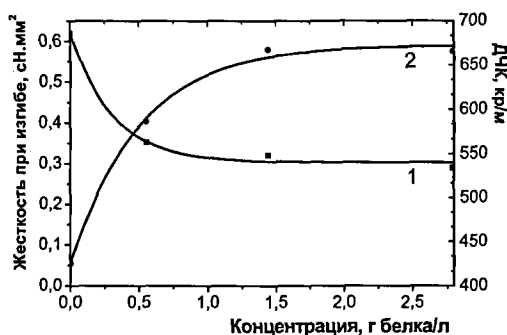


Рисунок 3 – Зависимости жесткости при изгибе (1) и ДЧК (2) шерстольнополиэфирной пряжи от концентрации ферментного препарата Mix B1

пряж ферментативной обработкой. Она повышает технологические свойства пряжи (снижается обрывность) и потребительские свойства готовой ткани (снижение жесткости и улучшение гигиенических свойств).

Обнаружено также, что дополнительное (до обрыва, в ту же сторону, в которую дана начальная крутка) число кручений (ДЧК) у биохимически модифицированной шерстольняной пряжи однозначно связано с жесткостью этой пряжи при изгибе, поэтому показатель ДЧК был предложен для контроля эффективности процесса ферментативной обработки.

**В пятой главе** отражены исследования по разработке технологии антимикробной отделки шерстяных прессовых сукон и модификации существующей технологии крашения шерстяных сукон бытового назначения.

Выбор условий для придания антимикробных свойств сукнам за счет присоединения ГА к белку шерсти основан на литературных данных и результатах экспериментов в лабораторных условиях. Установлена необходимость проведения реакции в слабокислых или нейтральных средах и

повышения реакционной способности шерсти за счет увеличения содержания в ней первичных аминогрупп путем ферментативной модификации.

Были выбраны 3 технико-экономических критерия оценки процесса антимикробной обработки сукна с применением ГА в производственных условиях: грибостойкость сукна, уровень затрат, а также соответствие обработанного сукна санитарным нормам. Технологический процесс антимикробной обработки разрабатывали для осуществления на типовом красильно-промывном оборудовании.

Определено, что обработка шерсти ферментным препаратом *Bacillus licheniformis* в концентрации 0,25 % (масс.) при 20–30 °С повышает содержание в ней первичных аминогрупп примерно в 2 раза. Обработка модифицированного ферментным препаратом сукна раствором ГА, взятым в концентрации 1 % (масс.), придает сукну грибостойкость.

Температурный режим и последовательность стадий технологического процесса в промышленных условиях представлены на рисунке 4. Для сравнения на рисунке приведен также режим ранее применяемого способа антимикробной обработки сукна с помощью красителя органического желтого фунгицидного (КОЖФ, ТУ 6-14-694-82).

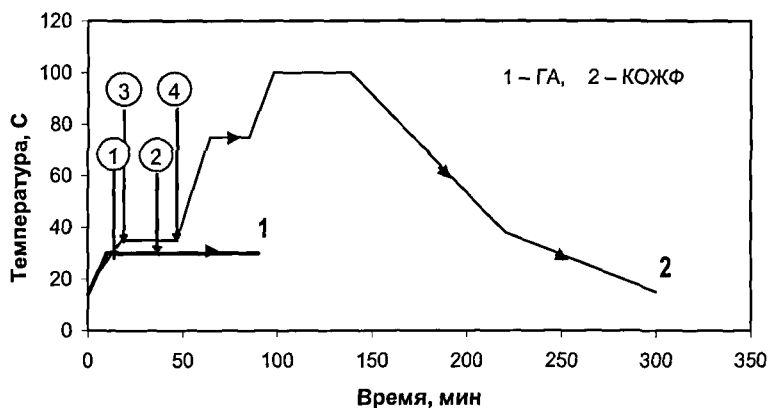


Рисунок 4 – Температурно-временные режимы обработки прессовых сукон ГА и КОЖФ: ① – ввод *Bacillus licheniformis*; ② – ввод ГА; ③ – ввод уксусной кислоты; ④ – ввод КОЖФ

Как следует из рисунка 4, предлагаемая технология защиты сукон от биоповреждений требует значительно меньших затрат энергии и времени.

В результате последовательной обработки ферментом и ГА физико-механические свойства сукон практически не изменяются (таблица 2), при этом остаточное содержание альдегидных групп в сукне составляет 80–90 мкмоль/г, а содержание свободного ГА в сукне – 1–2 мкмоль/г.

Шерстяные сукна с антимикробной отделкой производят в ООО «Институт технических сукон» и ЗАО «Текстиль-Инвест». На сукна получены

Таблица 2 – Сравнение свойств прессовых сукон

Показатель	Марка «П-270»			Марка «ПП-6М»		
	ГА	КОЖФ	без обработки	ГА	КОЖФ	без обработки
Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	870	866	854	890	880	880
Разрывная нагрузка, Н	990	950	1020	1050	1100	1008
Относительное удлинение при разрыве, %	35	38	35	40	42	37
Грибостойкость, балл	1 – 2	1 – 2	4	1 – 2	1 – 2	4
Цвет	Бледно-коричневый	Ярко-желтый	Белый	Бледно-коричневый	Ярко-желтый	Белый

заключения о соответствии санитарно-эпидемиологическим нормам РФ.

Модификация метода крашения шерстяных сукон бытового назначения кислотными красителями основана на применении ферментного препарата из *Bacillus licheniformis*, для которого в ходе предварительных исследований было установлено положительное влияние на сорбционную способность шерсти при удовлетворительном сохранении прочностных показателей.

Выбор условий предварительной ферментативной обработки производили экспериментальным путем в диапазонах температуры и pH, благоприятных для проявления ферментативной активности. Выявлены условия ферментативной обработки (количество фермента 0,5–1 % (масс.), pH 7–9, продолжительность 45 мин), при выполнении которых последующее крашение сукна кислотными красителями при кипении дает окраску с повышенной на 0,5–1 балл устойчивостью окраски к сухому трению. Этот показатель входит в комплекс требований ЭКО-ТЕКС-100 и отражает вероятность выделения аллергенной шерстяной пыли в процессе эксплуатации. Ферментативная предобработка не ухудшает других показателей устойчивости окраски к физико-химическим воздействиям, повышая также интенсивность окраски и скорость выбирания красителя из ванны (таблица 3).

Таблица 3 – Характеристики окраски шерстяной ткани кислотными красителями при ферментативной интенсификации процесса крашения

Краситель	Устойчивость окраски к сухому трению, балл		Значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка	
	без обработки	после обработки	без обработки	после обработки
Кислотный ярко-красный 4Ж	4	5	9,89 (1,1)	10,30 (2,4)
Кислотный красный 2С	4	4 – 5	8,83 (0,5)	9,00 (5,8)
Кислотный антрахиноновый ярко-красный Н8С	4	4 – 5	6,08 (3,3)	6,28 (0,8)

\*В скобках указан коэффициент вариации, %

Данная технология крашения была апробирована на типовом оборудовании в производственных условиях ОАО «Невская Мануфактура». Сукно пальтовое «Колизей» (артикул 8С-199-ППП-НМ) после промывки было обработано ферментным препаратом в красильно-промывной машине МКП-Ш-1 в течение 1 ч при температуре 50 °С, а затем согласно действующему технологическому режиму окрашено при кипении красителем кислотным ярко-синим антрахиноновым. В результате крашения устойчивость окраски к сухому трению повысилась до 5 баллов при сохранении прочностных свойств материала.

**В шестой главе** приведены результаты исследования не утилизируемых в настоящее время твердых невозвратных отходов шерстяной суконной фабрики.

В соответствии с технологическим местом образования данных отходов выделены 4 вида твердых отходов: отходы трепания шерсти, отходы прядильно-ткацкого производства, отходы отделочного производства, вентиляционные сборы. Основными опасными компонентами твердых отходов является пыль и замасливатель.

Подробно рассмотрены отходы трепания, полученные при очистке полугрубой цветной аппаратной шерсти на трепальной машине ТП-90-Ш1. У отходов был изучен морфологический, компонентный, элементный состав, гигроскопические свойства. Отходы трепания на 55 % состоят из волокон шерсти, на 23,6 % из растительных остатков. Определено соотношение С:N (4,9) и выявлена хорошая смачиваемость отходов водой (время погружения образца 1–1,5 мин), что имеет важное значение для биотехнологической переработки. Количества тяжелых металлов и мышьяка, присутствующих в отходах трепания, находятся в допустимых для текстиля и почвы пределах.

Практически показана возможность применения базидиомицетов для биодеградации отходов трепания. Исследование культивирования базидиомицетов на питательной среде, включающей отходы трепания, показало, что шерстосодержащие отходы способствуют продуцированию базидиомицетами ферментных препаратов, обладающих лакказной и пероксидазной активностью, востребованных многими современными производствами. Наибольший потенциал для утилизации шерстосодержащих отходов имеют культуры *Trametes maxima*, *Trametes hirsuta* и *Pholiota highlandensis*.

**В седьмой главе** проведена технико-экономическая оценка результатов работы.

Разработанный способ антимикробной обработки прессовых сукон по сравнению с базовым (ранее использованному способу антимикробной обработки на основе КОЖФ) характеризуется меньшими затратами на химические материалы (на 1 тыс. руб./т сукон), а также меньшим потреблением количества электроэнергии (на 270 руб./т). Приведенный на 1 т сукна экономический эффект составляет примерно 1,3 тыс. руб.

Экономия за счет устранения затрат на размещение ранее не утилизируемых шерстосодержащих отходов составляет 450 руб./т.

Охарактеризованы технико-экономические преимущества, которые достигаются при практическом применении биохимических методов и технологий при их реализации на предприятиях шерстяной отрасли.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основании анализа научно-технической информации установлена целесообразность и перспективность использования биохимических процессов для расширения сырьевой базы и повышения эффективности технологических операций на различных переходах в шерстяном производстве с целью повышения качества продукции и улучшения показателей ресурсосбережения и экологической безопасности.

2. Научно обоснованы и разработаны методы биохимической модификации шерстяного волокна ферментным препаратом *Bacillus licheniformis*. Методом сканирующей электронной микроскопии подтвержден эффект «сглаживания» поверхности волокна при сохранении чешуйчатого слоя. Установлено, что ферментативная обработка не вызывает ослабления прочности волокна, при невысоком повышении его растворимости в мочевино-гидросульфитном растворе. Определены условия максимального уменьшения коэффициента валкоспособности шерстяного волокна при обработке препаратом *Bacillus licheniformis* концентрацией 1 % масс., при pH 8,6, температуре 50 °C и продолжительности 60 мин.

3. Разработан процесс получения ЗФШ и оценена возможность ее применения в качестве сырья для получения смесовых пряж. Для сухосоленых овечьих шкур и шерсть-шкурки доказана возможность их полного обезволаживания при действии ферментного препарата *Bacillus licheniformis* (0,25–0,5 %), сочетающего протеолитическую, кератиназную и  $\alpha$ -амилолитическую активность, с сохранением топографии и физико-механических показателей шерстяного волокна.

4. При получении смесовых шерстольняных пряж по аппаратной системе кольцевого прядения показана возможность замены натуральной (кроссбредной) шерсти на ЗФШ.

5. Предложен способ модификации смесовой шерстольняной пряжи ферментами целлюлазного комплекса, обладающими карбоксиметилцеллюлазной,  $\beta$ -ксиланазной и  $\beta$ -глюканазной активностью, при pH 5 и температуре 50 °C. Установлено преимущественное воздействие данных биопрепаратов на льняной волокнистый компонент, уменьшение жесткости пряжи при изгибе на 50 %, увеличение ее капиллярности при сохранении уровня физико-механических показателей.

6. На основании проведенных исследований рекомендованы биохимические методы придания новых свойств и повышения качества шерстяных сукон. Показано, что последовательная обработка материала ферментным препаратом *Bacillus licheniformis* (0,25 %, 30 °C, 30 мин) и ГА (1 % от массы материала) изменяет химические свойства шерсти с сообщением ей эффекта грибостойкости (1–2 балла). Разработана технология антимикробной отделки прессовых сукон для целлюлозно-бумажной промышленности, позволяющая увеличить срок их эксплуатации при обеспечении условий безопасности, подтвержденных санитарно-эпидемиологическим заключением.

7. Выявлен эффект интенсификации процесса крашения шерстяных сукон вследствие предварительной обработки ферментным препаратом *Bacillus licheniformis* (1 % масс., 45 °C, pH 7). Показано, что повышение

интенсивности окрасок обусловлено активизацией сорбционного процесса за счет увеличения числа протонированных аминогрупп шерсти, образующих ионную связь с анионами красителя. Доказано, что увеличение прочности окрасок к сухому трению связано с воздействием фермента на структуру шерстяного волокна. Повышение качества крашения шерстяных сукон подтверждено результатами производственных испытаний.

8. Исследован и разработан процесс микробной биоконверсии шерстосодержащих отходов шерстяного производства. Выделены группы отходов как объектов для микробной конверсии. Проведен анализ компонентного и элементного состава отходов трепания шерсти, определены гигроскопические свойства, что позволило сделать вывод о возможности их переработки путем биодеградации и осуществить процесс их переработки с использованием культур базидиомицетов.

Выявлено увеличение активности окислительных ферментов у ряда базидиомицетов при культивировании в присутствии шерстосодержащих отходов, что свидетельствует о высокой эффективности биотехнологического метода конверсии объектов утилизации.

9. Проведено технико-экономическое обоснование и оценка уровня экологической безопасности разработанных биохимических технологий шерстяного производства. Преимущества созданных процессов подтверждены результатами их испытаний и внедрения на предприятиях целлюлозно-бумажной и шерстяной отраслей промышленности и полученными положительными эффектами от практической реализации.

#### **Основные результаты диссертационного исследования отражены в следующих публикациях:**

1. Романова, А.Н. Разработка шерстольняной пряжи с использованием заводской ферментативной шерсти / А.Н. Романова, А.В. Гусаков, А.П. Сеницын // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2007. – № 1С (300). – С.67–69.

2. Шамолина, И.И. Биотехнологический метод переработки не утилизируемых отходов производства шерстяных сукон с применением базидиальных грибов // И.И. Шамолина, А.Н. Романова, В.П. Гаврилова и др. // Химические волокна. – 2008. – № 4. – С. 76–80.

3. Shamolina, I. I. Производство и прядение в смесях со льном короткого шерстяного волокна / I.I. Shamolina, A.N. Romanova, G.K. Lebedeva и др. // The proceedings of the 10<sup>th</sup> International Wool Textile Research Conference. – Aachen: DWI, 2000.

4. Романова, А.Н. Применение ферментного препарата *Bacillus Licheniformis* для повышения качества окраски шерсти кислотными красителями / А.Н. Романова, И.И. Шамолина, А.П. Сеницын, Л.Н. Могильная // Сб. тез. пленарных и стендовых докл. 4-го конгр. химиков-текстильщиков и колористов. – М., 2002. – С. 71–72.

5. Пат. 2218457 РФ, МКИ<sup>7</sup> D 06 P3/14, C 12 S 11/00, Способ обработки шерстяного материала гидролитическим ферментным препаратом при крашении // В.М. Черноглазов, И.И. Шамолина, А.Н. Романова и др. (РФ); заявл. 13.03.2001, опубл. 10.12.2003.

6. Романова, А.Н. Устойчивость окраски к физико-химическим воздействиям биохимически обработанной шерстяной ткани / А.Н. Романова, И.И. Шамолина, Л.Н. Могильная // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности: сб. ст. аспирантов. – СПб: ИПЦ СПГУТД. – 2004. – Вып. 6. – С. 141–143.

7. Романова, А.Н. Исследование не утилизируемых отходов переработки шерсти / А.Н. Романова, Е.С. Чадаева, И.И. Шамолина // Материалы Всероссийской науч.-техн. конф. студентов и аспирантов «Дни науки 2004». – СПб: ИПЦ СПГУТД, 2004. – С.125–126.

8. Шамолина, И.И. Изучение валкоспособности смесей, включающих прядомые отходы шерсти и льна / И.И. Шамолина, Р.Дж. Харвуд, А.Н. Романова // Материалы науч. конф. по проекту NATO SfP № 973658 «FLAX». – СПб: ИПЦ СПГУТД, 2004. – С.57–59.

9. Пат. 47904 РФ, МПК<sup>7</sup> D21 F7/08, Шерстьсодержащее сукно / А.Н. Романова, И.И. Шамолина, А.В. Гусаков (РФ); заявл. 22.12.2004; опубл. 10.09.2005.

10. Романова, А.Н. Применение ферментов из *Bacillus licheniformis* в переработке шерсти / А.Н. Романова, И.И. Шамолина, А.П. Синицын // Сб. тез. докл. международной науч.-техн. конф. «Волокнистые материалы XXI век: материалы». – СПб: ИПЦ СПГУТД, 2005. – С.131–132.

11. Романова, А. Н. Получение и свойства антимикробных технических сукон / А.Н. Романова, И.И. Шамолина // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности: Материалы всероссийской науч.-техн. конф. – СПб: ИПЦ СПГУТД, 2006. – Вып. 11. – С.167–172.

12. Пат. 2310827 РФ, МКИ<sup>7</sup> G 01 N 19/00, D 06 M 16/00, Способ оценки жесткости льносодержащей пряжи, обработанной ферментами / А.Н. Романова, И.И. Шамолина, А.В. Гусаков, А.П. Синицын (РФ); заявл. 03.03.2006; опубл. 20.11.2007.

13. Шамолина, И. И. Экологические проблемы загрязнения шерсти / И.И. Шамолина, А.Н. Романова // Вестник СПГУТД, 2008. – № 15. – С.68–77.

14. Шамолина, И. И. / Комплексная переработка отходов овечьих шкур с получением заводской шерсти и коллагена / И.И. Шамолина, А.Н. Романова, О.Н. Окунев и др. // Сб. тез. докл. международной науч. конф., посв. 70-летию факультета прикладной химии и экологии. – СПГУТД. – 2008. – С.61.

Подписано в печать 19 апреля 2010. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 1,0. Формат 60 x 84 1/16. Тираж 100 экз. Заказ 171  
Отпечатано в типографии «Адмирал». 199178, Санкт-Петербург,  
6-линия В.О., д.59, корп.1, офис 40Н