

УДК 677.8:577.4

Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов

А. М. Киселёв

АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ КИСЕЛЁВ — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии и дизайна текстиля Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна (СПГУТД). Область научных интересов: ресурсосберегающие и экологически адаптированные технологии отделки текстильных материалов, текстильная химия, коллоидно-химические аспекты отделочных процессов, художественное проектирование и колористическое оформление текстиля.

191186 Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, СПГУТД, тел./факс (812)310-19-30.

Исключительное внимание, которое в последнее время уделяется защите окружающей среды во всем мире, отражает общую озабоченность по поводу ее глобального загрязнения. Серьезным источником веществ-загрязнителей природы и вредного воздействия на человека являются отделочные производства текстильной промышленности.

Большое количество новых химических синтетических препаратов и материалов, включая красители и текстильно-вспомогательные вещества, используется для производства товаров широкого потребления, при этом разработка и внедрение экологически чистых технологий отстает от темпов роста промышленного производства [1]. Из общего количества органических химических продуктов, которые сейчас расходуются в мире (порядка 250 млн. тонн) и часть которых бесконтрольно попадает в окружающую среду, значительная доля приходится на химико-текстильные технологии. Изменение состава материальной среды, содержания в ней химических веществ приводит не только к изменению ее качества, но и вызывает серьезные токсикологические последствия для человека в результате поступления химических веществ в организм и участия их в процессах обмена веществ [2].

Еще в 1978 г. на проходившем в Женеве Международном симпозиуме по охране окружающей среды было отмечено, что технология, несущая ущерб окружающей среде — невыгодная и неприемлемая технология. Однако, несмотря на значительные усилия по охране природы, прилагаемые в последнее время, пока не приходится говорить о повсеместном внедрении экологически адаптированных технологий, замкнутых технологических циклов и малоотходных процессов, в том числе и в области отделки текстиля.

В статье проф. Г.Е. Кричевского [3] выделены основные факторы, связывающие взаимоотношение отделочного текстильного производства и окружающей среды. Уменьшение экологической нагрузки на окружающую среду может быть достигнуто прежде всего за

счет исключения или резкого снижения сброса вредных веществ в сточные воды и их выброса в атмосферу. Для успешного решения этих проблем необходима разработка специальных экотехнологий отделки текстиля, обеспечивающих создание нетоксичных текстильных материалов — экотекстиля, соответствующего требованиям специальных стандартов. Как правило, экотехнологии характеризуются минимальным ресурсопотреблением (вода, тепло, электроэнергия). Примером может служить пеноколорирование ковровых изделий, при реализации которого по данным фирмы «Mitter» эти показатели снижаются на 35—37% [4].

Дальнейшее развитие технологий отделки текстильных материалов, повышение их производительности и эффективности неразрывно связано с химизацией соответствующих процессов. Поэтому на этапе проектирования новых химико-текстильных технологий обязательным становится изучение и оценка экологических и токсикологических последствий технологических процессов, а при расчете их экономической эффективности необходимо учитывать затраты на мероприятия по охране природы и здоровья обслуживающего персонала. В табл. 1 в обобщенном виде дана оценка вредного воздействия красителей и текстильных вспомогательных веществ (на примерах типовых препаратов).

Повышенные экологические требования предъявляются не только к отделочным препаратам и технологиям, но и к самой текстильной продукции, которая в настоящее время рассматривается как «среда обитания человека», поэтому она должна быть комфортной и безопасной. В последнее время отмечается мощный импульс в разработке новых, более направленных и жестких стандартов, включающих экологические требования к текстильным материалам и изделиям. В качестве примера в табл. 2 представлены экологические нормативы, составляющие основу Европейского стандарта Экотекс-100, соответствие которому дает право маркировать продукцию: «Текстиль, заслуживающий доверия. Проверенный на содержание вредных веществ текстиль».

Характеристика токсикологического действия текстильных вспомогательных веществ и красителей

Используемый продукт	Химическая основа продукта	Применение в отделке	Негативный эффект
Диспергаторы	Алкилсульфопроизводные ароматических соединений	Колорирование	Нарушение санитарного режима водоемов
Мягчители	Продукты конденсации жирных кислот с этиленоксидом, смеси полигликолевых эфиров синтетических жирных кислот	Заклочительная от-делка	Изменение органолептических свойств воды, нарушение естественного процесса самоочищения водоемов
Сшивающие агенты	Меламино- и мочевино-формальдегидные смолы, мало- и бес-формальдегидные соединения	Пигментная печать; заклочительная от-делка	Неприятные запах и привкус воды. Тормо-жение биохимического процесса окисления
Аппретирующие агенты, загустители, мягчители, антисеп-тики и др.	Полиакриламид, моноэтаноламид син-тетических жирных кислот C ₁₀ —C ₁₆ , 8-оксихинолят меди	То же	Не поддаются биохимическому окислению. Токсичны по отношению к активному илу.
Гидрофобизаторы	Силиконы, галогенпроизводные оксиал-килпиридиния, покрытия на основе алкидных смол и полимерных систем, стеарилхромилхлорид и др.	— " —	Трудноизлечимые заболевания различной природы
Неионогенные ПАВ	Производные оксиэтилированных аро-матических спиртов, фенолов	Все процессы отделки	Низкое биоактивное разложение (10%) за 5 сут. окисления
Формальдегид (в составе компози-ций)	HCOH	Тепловая обработка и хранение текстильных материа-лов	Разрушение слизистых, нервные расстрой-ства, нарушения зрения, пищеварения. Пороговая концентрация на запах 20 мл/л, токсическое действие — 0,05 мл/л, ПДК: для воздуха 0,5, для воды 0,05 мг/л
Синтетические мою-щие средства	Алкилсульфаты, алкилсульфонаты, катионные и амфотерные соединения, синергетические смеси ПАВ	Все процессы отделки	В концентрации 1 мл/л вызывают острое отравление у рыб. Токсичность продуктов собственной деструкции
Фенолы (в составе композиций)	ArOH	Колорирование (как интенсификатор для повышения интенсив-ности и прочности окрасок)	При концентрации 0,01 мг/л поражают внут-ренние органы рыб (гибель через 1—5 сут.). Мутагенное действие
Аммиак водный (в составе композиций)	NH ₃	Мерсеризация хлопча-тубумажных материа-лов, нейтрализация шерстяных тканей после карбонизации	Острое раздражение слизистых оболочек, слезотечение, удушье, расстройство крово-обращения. ПДК: для воздуха 20 мг/м ³ , для воды 2 мг/л
Этиленгликоль	CH ₂ OHCH ₂ OH	Колорирование	Сосудистый протоплазмальный яд, отек сосудов, поражение почек и центральной нервной системы
Ароматические амины и нитросоединения	2,4-Толуолдиамин, о-фенилендиамин, о-толуидин, 2,5-ксилидин, 1-хлор-2-нитробензол, 2,4,6-триметиланилин	Полупродукты, состав-ные части красителей	Канцерогены, разрушение печени
Хлорированные угле-водороды	Три- и тетрахлорэтилены	Химическая чистка, обработка текстиля, волокон	Канцерогенное влияние, повреждение лег-ких, печени, почек, гипотония
Акриловые связую-щие	Эфиры акриловой кислоты	Пигментная печать, заклочительная от-делка	Вегетативно-сенсорные расстройства, нар-котическое действие
Красители	Наиболее опасные с различным строе-нием хромофорных систем: азо-, метал-локомплексные, прямые, сернистые, оксидационные и др.	Колорирование тек-стильных материалов	Канцерогены, поражение желчного пузыря, печени, почек и др. ПДК для сточных вод 1 мл/л

Таблица 2

Экологические требования к текстильной продукции в соответствии с Европейским стандартом Экотекс-100

Показатель	Значение показателя			
	одежда	детская одежда	ткани и шторы	текстильные материалы для домашнего обихода
pH				
шерсть, шелк	4,8—7,5	4,8—7,5	4,8—7,5	4,8—7,5
другие волокна	4,8—7,5	4,8—7,5	4,8—7,5	4,8—7,5
Содержание формальдегида в текстильном материале, ppm	300/75	20	300	300/70/20
Остаточная концентрация тяжелых металлов, ppm				
As	-/1,0	0,2	1,0	1,0/0,2
Pb	-/1,0	0,2	1,0	1,0/0,2
Cd	-/1,0	0,1	0,1	0,1
Cr(III)	2,0	1,0	2,0	2,0/1,0
Cr(VI)	Ниже определяемого предела			
Co	4,0	1,0	4,0	4,0/1,0
Cu	150/50	5,0	50,0	50,0/5,0
Ni	4,0	1,0	4,0	4,0/1,0
Hg	-/0,02	0,02	0,02	0,02
Содержание пестицидов, ppm				
ДДТ, ДДД, ДДЭ, НСН-производные	1,0	0,5	1,0	1,0/0,5
линдан	1,0	0,5	1,0	1,0/0,5
альдрин	0,2	0,1	0,2	0,2/0,1
дильдрин	0,2	0,1	0,2	0,2/0,1
токсафен	0,5	0,5	0,5	0,5
2,4-Д	0,1	0,1	0,1	0,1
2,4,5-Т	0,05	0,05	0,05	0,05
Содержание пентахлорфенола, ppm	0,5	0,05	0,5	0,5/0,05
Содержание красителей группы МАК 111 А1 и МАК 111 А2	Ниже определяемого предела			
Содержание хлорированных органических веществ	То же			

Примечания. Запись нескольких числовых значений через косые в показателях, например 300/10/20, указывает на их отношение к текстильным материалам различного назначения (общего пользования — 300; специальные — 70; детские — 20). Запись "-/1,0" означает, что для какой-либо группы материалов данный показатель не оценивается. Красители группы МАК (с различной маркировкой) включают производные бензидина, стильбена и других ароматических веществ, хромовые красители и некоторые марки сернистых красителей (на основе полисульфидов). Красители данных групп — продукты повышенной токсичности (канцерогены, аллергены и др.), в соответствии с экологическими стандартами их применение запрещено или ограничено.

Помимо указанных в табл. 2 экологических показателей качества текстильных материалов (рН, содержание формальдегида, пестицидов, пентахлорфенола, наличие свободных тяжелых металлов, азокрасителей на основе запрещенных аминов и красителей-аллергенов, а также хлорорганических интенсификаторов) оценивается устойчивость окрасок (к воде, стирке, поту, трению, слюне), а также возможность выделения летучих веществ (толуол, стирол, винилциклогексан, фенилциклогексан, бутадиев, винилхлорид, ароматические углеводороды и другие органические летучие вещества) и контролируется запах текстильного материала или изделия (не должно быть запахов плесени, высококипя-

щих фракций нефти, рыбы, ароматических соединений и парфюмерии). Стандарт Экотекс-100 включает 16 категорий текстильной продукции (в табл. 2 указаны только четыре), при изготовлении которой должны выполняться экологические требования на этапах выращивания природных волокон и их первичной обработки, прядения и ткачества, отделки и изготовления готовых изделий.

В настоящее время в России вводится в действие шесть стандартов серии ИСО-14000 (14001, 14004, 14010, 14011, 14012 и 14050). Соответствие стандарту 14001 (система экологического менеджмента продукции) является предметом формальной сертификации предприятия (фирмы), а остальные рассматриваются как

Показатели процесса отделки тафтинговых (ворсово-прошивочных) ковров методами водной обработки и пеноколорирования

Показатель процесса	Водная обработка	Пенная обработка
Поверхностная плотность коврового полотна, г/м ²	800	800
Влагопоглощение при пропитке, %	400	40
Удельные энергозатраты на нагрев полотна от 20 до 100 °С, кДж/м ²	1250	240
Влажность полотна после обработки в зрельнике, %	75	45
Количество тепла для высушивания полотна до 10%-ной влажности, кДж	1440	530
Расход электроэнергии, кВт/ч	400	150

вспомогательные [5]. В указанных стандартах, как и в международных, значительное внимание уделяется анализу содержания в текстильных материалах экстрагируемых красителей и продуктов их превращений. В частности, содержание дисперсных красителей (синий 1,3,7,26,102,106,124; оранжевый 1,3,37,76; желтый 1,3,9,19,39,49; красный 1,11,17) не должно превышать 0,006%(масс.), а применение канцерогенных красителей (основной красный 9, дисперсный синий 1, кислотный красный 26) не допускается к практическому использованию.

Первые стандарты серии ИСО-14000 были официально приняты в 1996 г. Эта система стандартов регламентирует снижение неблагоприятных воздействий на окружающую среду и человека на организационном, национальном и международном уровнях. В ближайшее время сертификация текстильных (в том числе отделочных) предприятий по ИСО-14000 будет являться обязательным условием маркетинга продукции на международных рынках.

Как уже было отмечено выше, решение экологических проблем текстильно-отделочного производства осуществляется по пути создания принципиально новых экологических и совершенствования существующих процессов подготовки, колорирования и заключительной отделки текстильных материалов. Исследования в этом направлении проводятся во всех научных текстильных центрах России, в частности, оригинальные решения и разработки получены на кафедре химической технологии волокнистых материалов Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна (СПГУТД). В большой степени оздоровлению производства с экологической точки зрения на стадиях отделки текстиля способствует использование пенной технологии отделки, которая возникла и совершенствовалась в промышленно развитых странах в период обострения энергетического и экологического кризисов мировой промышленной системы (70-е годы прошлого столетия). Промышленное освоение этой технологии было начато в США в 1978 г. (фирмы «Union Carbide Corp.» и «Gaston County») с дальнейшим интен-

сивным распространением ее во всех странах с развитой текстильной промышленностью. В 1980-90-е годы количество текстиля, выработанного с применением пенной технологии отделки, достигло 1,5 млрд. метров, при этом экономический эффект в пересчете на нефтепродукты составил 100 млн. литров. По данным фирмы «Mitter» (Германия), использование пенной технологии дало экономию до 5 млн. марок в год только за счет снижения потребления загустителей при пеноколорировании ковровых изделий [6]. Сущность пенной технологии отделки состоит в замене большей части жидкости в отделочных средах на воздух (всегда доступный и бесплатный), вследствие чего резко снижается влагосодержание обработанного материала (в 3—4 раза) и соответственно сокращается расход тепла и энергии на удаление влаги в процессах тепловой обработки (табл. 3). Реализация пенной технологии отделки позволяет существенно сократить объем промышленных сточных вод, повысить общую безопасность производства. Эти преимущества отмечаются практически всеми специалистами, которые рассматривают их как существенный фактор в улучшении экологической ситуации в красильно-отделочных производствах текстильных предприятий [7—15].

Для каждого отделочного процесса свойства пен должны быть строго регламентированы (табл. 4) и тщательно контролироваться в ходе процесса с помощью электронной и микропроцессорной техники.

На этапе подготовки текстильных материалов пенные среды используются в процессах эмульсирования шерстяных гребенных лент [16], шлихтования [17, 18], белиения (включая оптическое) [19], мерсеризации хлопчатобумажных [20] и карбонизации шерстяных тканей [21, 22]. Наряду с указанием улучшения качества подготовки и экономичности процессов, авторы отмечают повышение экологической чистоты пенной технологии отделки. Подтверждением этому служат сравнительные данные о результатах применения технологий шлихтования и карбонизации в водной и пенной средах (табл. 5).

[†] Цифры — классификационный номер красителя по справочнику «Colour Index».

Таблица 4

Свойства текстильных пен, применяемых на стадиях отделки

Отделочный процесс	Средний диаметр пузырьков пены, мкм	Кратность пены	Период полураспада пены, мин	Динамическая вязкость, Па·с
Подготовка	110—230	8—15	5—15	1,8—3,5
Крашение	90—140	5—18	10—25	2,6—4,3
Печатание	40—60	2—5	1200—1800	150—420
Заключительная отделка	80—150	12—40	5—45	0,8—7,3

Таблица 5

Сравнительные показатели процессов шлихтования и карбонизации шерстяных тканей в водной и пенной средах

Шлихтование	Среда		Карбонизация	Среда	
	водная	пенная		водная	пенная
Адгезия шлихты, Н	4,18	6,86	Степень полимеризации применяемой	266	170
Разрывная нагрузка пленки, Н/м	0,58	0,77	Потеря прочности шерсти, %	15—20	6—8
Относительный расход воды	1,0	0,55	Остаточное содержание кислоты, %	0,7—1	0,5
тепловой энергии	1,0	0,65	Температура сушки, °С	85—95	75—80
электроэнергии	1,0	0,65	Относительный расход кислоты	1,0	0,85
химических материалов	1,0	0,80	Относительные общие затраты	1,0	0,75
Относительное содержание шлихты в стоках	1,0	0,70			
Относительные общие затраты	1,0	0,7—0,8			

Пенное крашение текстиля может осуществляться при модуле красильной ванны 5—10 с экономией воды (30%), энергии (40%), красителей и текстильных вспомогательных веществ (до 15%) и гораздо меньшим загрязнением сточных вод [23—25]. Хорошо зарекомендовали себя способы пенного крашения «Sancowad» (Швейцария) [26], «Valfoam» (Германия) [27] и др. Возможность регулирования толщины слоя наносимой пены позволяет увеличивать степень фиксации краси-

телей (кислотных, металлокомплексных, дисперсных, катионных, активных и др.), соответственно снижается степень их миграции при условии достаточно высокой растворимости. В результате получают ровные и прочные окраски. В качестве примера в табл. 6 представлены результаты пенного крашения перспективными активными красителями. Обращает на себя внимание резкое уменьшение гидролиза этих красителей в пенной среде.

Таблица 6

Характеристики крашения активными красителями и степень их гидролиза в водной и пенной средах.

В числителе — показатели при водной обработке, в знаменателе — при пенной обработке

Хромофорная система красителя	Содержание водной фазы, %(об.)	Глубина прокрашивания, %	Неровность окраски, балл	Степень гидролиза красителя, %
Монохлортриазиновая	100	83,6	4,5	24,4
	42	38,4	2,5	7,6
Дихлортриазиновая	100	79,3	4,0	28,6
	44	43,5	2,0	9,4
Хиноксалиновая	100	85,4	3,5	31,5
	39	46,4	2,5	14,5

При пенной печати существенно снижается расход загустителей: для активных красителей — на 65 %; для пигментов — на 50 %; для дисперсных красителей — на 60 % [28]. При этом умягчается гриф ткани, улучшается качество узорчатой расцветки. В случае печатания пигментами (80—85 % набивных тканей) исключается применение взрыво- и пожароопасных эмульсионных загусток [29]. Возможно совмещение пигментной печати с отделкой вспененными латексами [30]. Степень фиксации активных красителей при печатании увеличивается с ростом кратности пены в соответствии с экспоненциальной зависимостью [31]:

$$C_{\text{ф}} = A - Ke^{-k\beta}$$

где $C_{\text{ф}}$ — степень ковалентного связывания красителя с волокном, %; A — концентрация активной формы красителя, %; K и k — эмпирические коэффициенты; β — кратность печатной пены.

При пенной печати интенсифицируется процесс промывки напечатанных материалов, снижается температура их тепловой фиксирующей обработки. Наибольший эффект достигается при пенной печати субстрата с высокой влагопоглощающей способностью (ковры, паласы, ворсовые ткани и др.) [32].

На стадии заключительной отделки хорошие результаты получаются при обработке текстиля высокократными пенами с низким содержанием жидкости, что позволяет увеличить скорость работы оборудования в 1,5—2 раза и снизить температуру тепловой обработки на 15—20 °С. За счет этого снижается количество выделяемого из обрабатываемого материала формальдегида (компонент отделочных составов), улучшаются показатели, характеризующие качество общих и специальных видов отделки (малосминаемая, малоусадочная, гидро- и олеофобная, антистатическая, грязеотталкивающая, огнестойкая и др.) [33—36].

Текстильно-отделочные пены получают в статических и динамических пеногенераторах. Нанесение пен на материал осуществляется специальными валами, ракельными механизмами, сетчатыми шаблонами и аппликаторами различного типа.

Высокоэкологичные технологии отделки разработаны ведущими фирмами в области текстильного производства: технология FFT (Foam Finishing Technology) фирмы «Gaston County» (США), Maxi-Foam фирмы «Kusters» (Германия), Vacu Foam фирмы «Monforts» (Великобритания), технологии фирм «Mitter» (Германия) и «Stork» (Нидерланды) с использованием гальваноникелевых шаблонов и др. [37—39].

В качестве приближенного аналога пенной технологии отделки может рассматриваться принципиально новая технология отделки текстильных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода [40, 41]. Надо сказать, что последние 30 лет надкритические жидкости нашли широкое применение в процессах экстракции зерен кофеина и хмеля, веществ для лекарств, косметических средств: никотина и вспомогательных добавок. Сверхкритический диоксид углерода имеет практически неограниченные ресурсы. Токсические свойства его проявляются только при очень высоких концентрациях (более 10%) удушливое действие сказывается при концентрациях, превышающих ПДК (5%) [42]. Рабочие параметры этой формы диоксида углерода

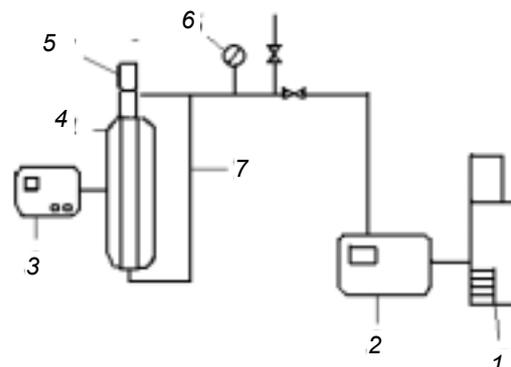


Рис. 1. Схема установки для крашения дисперсными красителями в среде сверхкритического диоксида углерода:

1 — насос для подачи теплоносителя; 2 — насос для подачи диоксида углерода; 3 — температурный контроль; 4 — тепловая «рубашка», 5 — емкость с рабочей средой; 6 — манометр; 7 — линия непрерывной циркуляции

да лежат в области, удобной для управления технологическими процессами (31 °С и 73 бар) [43].

Идея использовать сверхкритический диоксид углерода как среду для окрашивания текстильных материалов была реализована с целью отделения этого процесса от общего круговорота потребляемой воды и исключения поступления красителей и текстильных вспомогательных веществ в сточные воды красильно-отделочного производства. На рис. 1 показана схема установки для крашения полиэфирных волокон дисперсными красителями этим способом [44].

При крашении в среде сверхкритического диоксида углерода не возникают эффекты отфильтровывания, т.е. осаждения, частиц красителя, и нет необходимости в последующей редуцивной очистке остаточных растворов [45]. Коэффициенты диффузии растворенных в этой среде красителей в структуру текстильного материала на 3—6 порядков выше, чем в случае водной среды, что позволяет сократить продолжительность процесса крашения до нескольких минут. Незафиксированный краситель полностью удаляется с поверхности волокна благодаря эффекту вымывания диоксида углерода при низкой температуре [46]. Имеются сведения о том, что могут быть созданы такие условия крашения, при которых достигается 100 %-ная выбираемость красителя [47]. Интерес представляет сообщение о возможности крашения в среде сверхкритического диоксида углерода хлопка, модифицированного бензоилхлоридом. Отмечается существенное увеличение интенсивности и прочности окрасок дисперсными красителями, которые значительно лучше растворяются в данной среде по сравнению с водной красильной ванной (рис. 2).

Таким образом, технология отделки текстильных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода имеет ряд существенных преимуществ, и прежде всего экологического характера, перед традиционной технологией крашения с использованием водного красильного раствора: исключаются стадии предварительной подготовки воды, специальной ее очистки по окончании крашения и возвращения воды в технологический

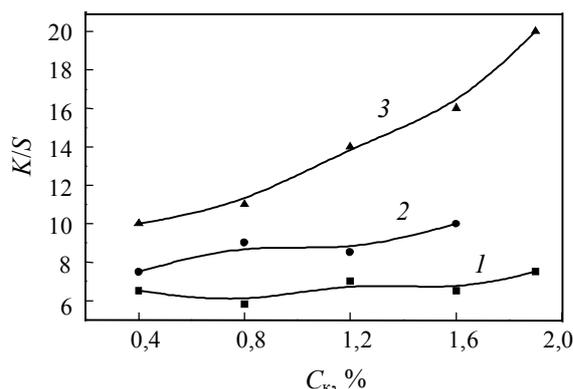


Рис. 2. Зависимость интенсивности окраски (K/S) при крашении дисперсным красителем в среде сверхкритического диоксида углерода от концентрации красителя:

1 — немодифицированный хлопок; 2 — полиэфирное волокно; 3 — хлопок, модифицированный бензоилхлоридом.

K/S — функция коэффициента отражения, описываемая зависимостью Гуревича—Кубелки—Мунка (ГКМ).

ГКМ = $(1-R)^2/2R$, где R — коэффициент отражения, измеренный на образцах окрашенного материала.

цикл, не образуются сточные воды, достигается экономия энергии (отсутствие стадии сушки), устраняется возможность загрязнения атмосферы (газ после использования остается чистым), сокращается продолжительность технологических процессов, не требуются диспергаторы и текстильные вспомогательные вещества [48—50].

Что касается аппаратного промышленного оформления данной экотехнологии крашения текстиля, то на выставке текстильного оборудования ITMA (Ганновер, 2000 г.) был представлен аппарат «Fa Jasper», разработанный в Центре текстильных исследований «Nord-West» (Крефельд, Германия) совместно с фирмой «Ciba-Geigy» (Швейцария), на основе которого швейцарская фирма создала установки для крашения в среде сверхкритического диоксида углерода бобин с крестовой намоткой. Эта установка обеспечивает короткий цикл обработки при полном исключении промышленных стоков [51, 52].

Отдельно остановимся на некоторых разработках экотехнологий колорирования и отделки, выполненных в Университете технологии и дизайна (Санкт-Петербург). Особого внимания заслуживает процесс узорчатой расцветки материалов с поливинилхлоридными пленочными покрытиями (искусственные кожи), использующий водные составы на основе текстильных пигментов, заменяющие дорогие и дефицитные минеральные пигменты (например, микролиты). В печатных красках (красящих составах) для этого процесса концентрация органических растворителей (циклогексанон, изопропиловый спирт, алкилацетаты) снижается с 90 до 10%. При данном способе печатания материалов улучшаются условия труда, снижается взрыво- и пожароопасность производства, повышаются гигиенические и потребительские свойства продукции (например, столовой клеенки с печатными рисунками) [53]. Прочное адгезионное закрепление частиц пигмента на поливинилхлоридном субстрате обусловлено физико-химической модификацией

полимерного покрытия под действием циклогексанона и активизацией его химического взаимодействия с карбоксилсодержащими связующими (пленкообразующими) компонентами печатной краски [54].

В связи с сокращением производственной деятельности крупных отделочных предприятий в настоящее время важное место занимают процессы художественной росписи тканей в технике холодного батика. Применяемые в этой технике резервные составы, формирующие контур рисунка на ткани, содержат бензин или уайт-спирит в качестве растворителей гидрофобизирующих компонентов. Нами разработана усовершенствованная техника холодного батика с использованием водных резервных составов, которые могут наноситься на ткани ручным или машинным (фотофильмпечать) способами. В состав водной резервной краски входят (в % масс.): пигмент 2—3, предконденсат термореактивной смолы 5—6, связующее 5—8, гидрофобизатор 20—35, смягчитель 2—2,5, катализатор 5—7 и загуститель — остальное [55]. Данный состав исключает возможность протекания красящего раствора сквозь контур рисунка в процессе свободной росписи и одновременно позволяет формировать на ткани отпечатки с четким контуром рисунка (Δl менее 0,1—0,3 мм, $\Delta l = (l_1 - l_2)/2$, где l_1 и l_2 — ширина полоски на сите шаблона и на материале, соответственно, мм) [56]. Высокие водоотталкивающие свойства контурных линий обусловлены физико-химическим взаимодействием компонентов резервного состава между собой и с функциональными группами текстильного субстрата.

Производственная проверка (АО «Север», Санкт-Петербург) подтвердила возможность получения высокого качества художественной росписи шелковых тканей при улучшении условий труда и снижении пожароопасности на участке батичирования.

Одним из путей эффективного построения экотехнологий для заключительной отделки текстильных материалов является совмещение отделочных процессов, что позволяет при однократной обработке сообщать тканям комплекс специальных свойств. В работе [57] обоснован выбор компонентов водной комплексной композиции, придающей в режиме однократного аппретирования тканям из смеси полиэфирных и целлюлозных волокон свойств водо- и маслоотталкивания, огнестойкости, малосминаемости, устойчивости к загрязнению и гниению. Так, высокие показатели этих качеств для тканей военного одежного ассортимента и спецназначения достигаются при совместном использовании в операциях отделки фторакриловых сополимеров, предконденсатов термореактивных смол, азот- и фосфорсодержащих соединений и салициловой кислоты [58]. В частности, рекомендуется композиция следующего состава (в % масс.):

поли-1,1-дигидроперфторгептилакрилат (ЛФМ-3)	2—4
циклическая диметиллоэтиленмочевина	5—7
карбамид	15—17
пирофосфат аммония	4—7
ортофосфорная кислота	5—8
салициловая кислота	6—8
вода	остальное

Таблица 7

Специальные свойства камуфлированных тканей после обработки по способу совмещения пигментной печати и заключительной отделки

Специальные свойства ткани	Ткань из хлопка с лавсаном		Ткань «Грета»	Традиционная многостадийная отделка ^Г
	47:53	76:24		
Водоупорность, мм вод.ст. (метод Шоппера)	330	340	325	325
Маслоотталкивание, усл. ед.	100	80	85	—
Огнестойкость ^а , с	6,2	8,3	6,7	Горит
Устойчивость к гниению ^б , %	18,3	19,6	23,5	67,5
Малосминаемость, град.	275	265	283	245
Грязеотталкивание ^в	0,86	0,85	0,80	Загрязняется

^а Продолжительность горения (тления). ^б Потеря прочности ткани (почвенный метод). ^в Загрязнение сажей, оценка по функции ГКМ (см. рис. 2, в данном случае измеряется коэффициент отражения после обработки материала сажей). ^Г Средние показатели.

Одним из вариантов комплексной обработки тканей спецназначения является совмещенная технология пигментной печати и заключительной отделки при нанесении грунтового камуфляжного рисунка. Уровень показателей специальных свойств тканей, достигаемых при использовании вспененных пигментных красок, соответствует нормативным требованиям ОАО «Моготекс» г. Могилев (табл. 7). Внедрение совмещенного способа комплексной отделки тканей позволяет в 4—5 раз сократить количество технологических операций, снизить расход воды, пара, электроэнергии (на 35—40 %), красителей и текстильных вспомогательных веществ (на 10—15 %), исключить применение экологически проблемных веществ (дубильный экстракт, медный купорос, парафин, дихромат калия и др.), в целом улучшить экологическую ситуацию в красильно-отделочных производствах текстильных предприятий.

При рассмотрении экологических аспектов примене-

ния химических веществ и процессов на этапе отделки текстиля невозможно обойти вниманием использование ферментативных биотехнологий в текстильной промышленности. Подробная информация о развитии и освоении этих технологий содержится в работах проф. Б.Н. Мельникова, Г.Е. Кричевского, А.П. Синицина, С.А. Кокшарова, А.В. Чешковой и др. [59—63]. Многие операции отделочного производства могут быть переведены на экологически более чистые, сырье- и ресурсосберегающие ферментативные технологии (табл. 8).

Примерами отечественных разработок в области биотехнологии отделки текстиля могут служить технические решения по улучшению окрашиваемости хлопчатобумажных тканей прямыми диазотируемыми красителями и повышению прочности окрасок в присутствии амилаз, создание ферментных композиций, в том числе полиферментных, для низкотемпературной промывки тканей после печати, по ферментативной обработке суровых хлопчатобумажных тканей для придания устой-

Таблица 8

Ферментативные технологии в отделочном производстве

Тип фермента	Объект воздействия фермента	Отделочная операция	Эффект от применения фермента
α-Амилаза	α-Глюкозидная связь крахмала	Расшлихтовка	Полное и быстрое удаление примесей без разрушения волокна
Целлюлазы	β-Глюкозидная связь целлюлозы	Биоотварка, биополировка хлопчатобумажных материалов, карбонизация шерстяных тканей	Экономичность и экологичность технологии, повышение потребительских свойств тканей
Пектиназы	Пектиновые вещества	Биоотварка хлопка	То же
Протеазы	Пептидные связи белковых волокон	Модификация поверхности шерсти и шелка, биоотварка	— " —
Липазы	Жиры (расщепление)	Биоотварка хлопка	— " —
Эфиразы	Эфирные связи (гидролиз)	Биоотварка хлопка, поверхностное омыление полиэфирных волокон	Улучшение качества и потребительских свойств тканей
Лигниназы	Лигнин (расщепление)	Делигнирование лубяных волокон	Эффективное удаление лигнина и примесей льна
Каталазы	Пероксид водорода (разложение)	Удаление остаточного пероксида водорода после беления	Защита красителей и волокна от окислительной деструкции

чивой смачиваемости и сорбционной способности. В [64] показано, что в растворе культуральной жидкости *Bacillus Subtilis* скорость гидролиза крахмала при расшлихтовке хлопчатобумажных тканей в два раза выше по сравнению с процессом в кипящих водных растворах. Создан препарат «Биотекс», предназначенный для подготовки льняных тканей перед гипохлоритно-пероксидным белением, обеспечивающий повышение гидрофильности поверхности материала, мягкости, устойчивости к истиранию. При использовании этого препарата повышается гигроскопичность и белизна ткани, ее качественные и экологические характеристики [65]. Большинство специалистов отмечает, что эффективность и перспективность применения ферментативных методов при отделке текстильных материалов зависит от многих факторов и определяется не только преимуществами технологического характера, но и экономическими показателями, среди которых преобладает стоимость ферментных препаратов. Современное состояние и перспективы использования биохимических процессов в текстильной промышленности рассмотрены в статье Б.Н. Мельникова с соавт. [66].

Основные экологические проблемы в отделочном производстве связаны с наличием стоков и необходимостью их тщательной очистки. Сброс в канализацию отходов красильно-отделочных производств достигает значительных размеров. Загустители, глауберова соль, крахмал, ПАВ поступают в сточные воды в количестве до 90 % от исходного содержания в отделочном растворе, гидроксид натрия — 50 %, дихромат калия — 25%, сернистые красители — 30%, дисперсные и катионные красители — 40%, прямые и активные красители — 10—25%, кислотные, кубовые красители и кубозоли — 5—10% (при периодическом крашении) [67]. Известно, что степень биологической очистки стоков от красителей и текстильных вспомогательных веществ невысока: снижение цветности стоков не превышает 50% (микроорганизмами потребляется только 10—20% красящих примесей), а остальное снижение концентрации происходит за счет сорбции на поверхности взвешенных частиц активного ила.

С целью улучшения работы очистных биологических сооружений предлагается сточные воды, содержащие красители и текстильные вспомогательные вещества, предварительно обрабатывать озоном или другими сильными окислителями, что существенно интенсифицирует биодеструкцию загрязняющих веществ [68]. Существуют также способы деструктивной

очистки стоков путем их подкисления или с использованием активного угля [69, 70].

Известно применение в качестве сорбентов текстильных волокон с высоким сродством к красителям солей железа [71] и алюминия [72] и синтетических высокомолекулярных коагулянтов. В Германии используют метод каталитического окисления усредненных сточных вод (после их сбора) кислородом воздуха. В отдельных случаях применяют электрокоагуляционный метод и метод гиперfiltrации для улавливания частиц суспензий и нерастворимых красителей из стоков красильных цехов [73, 74]. Достаточно эффективным для очистки стоков красильно-отделочных производств считается метод реагентно-напорной флотации с последующей доочисткой озонированием.

Кафедрами инженерной химии и промышленной экологии и химической технологии волокнистых материалов СПГУТД разработана технология обезвреживания сточных вод красильно-отделочных производств, основанная на комбинированном методе фотохимического воздействия с последующей микробиологической обработкой обесцвеченных стоков [75]. На первой стадии процесса происходит активное разрушение красителей при совместном воздействии УФ-облучения кислорода воздуха и пероксида водорода (рис. 3).

На втором этапе достигается эффективная деструкция образовавшихся продуктов разрушения красителей методом биоразложения на активном иле. Промежуточные продукты распада биохимически минерализуются за 24 часа инкубации [76, 77]. Апробация разработанной технологии на одном из текстильно-отделочных предприятий показала перспективность применения фотохимического метода в сочетании с микробиологической обработкой, в том числе при организации ло-

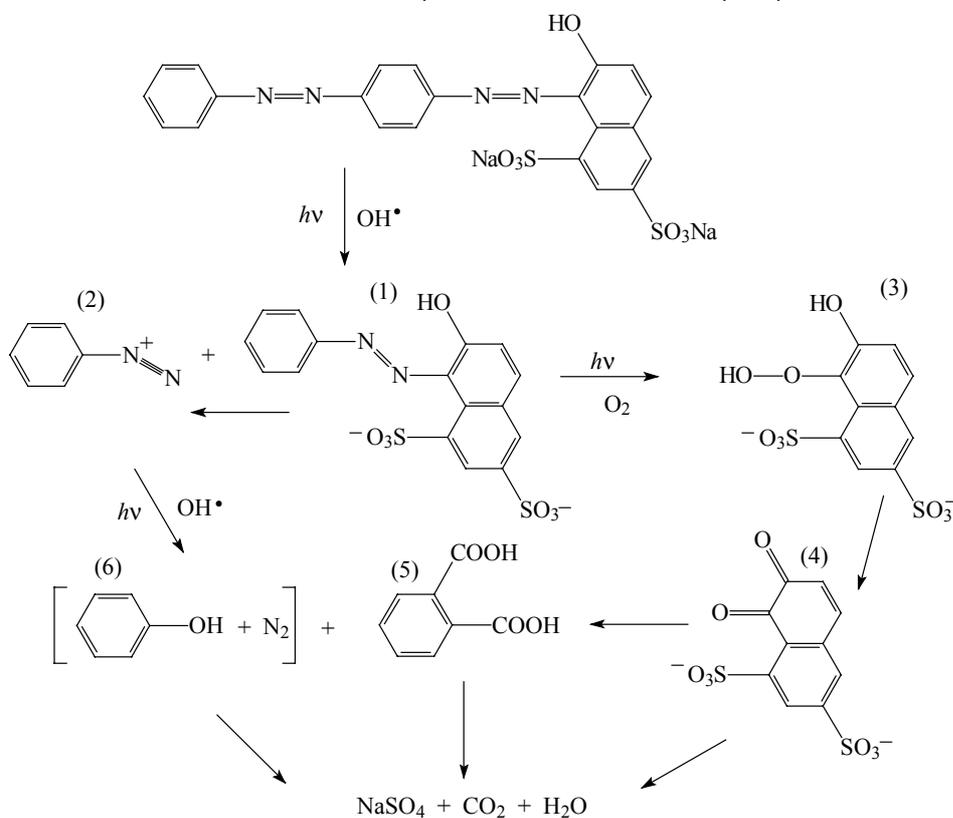


Рис. 3. Процессы фотоокисления красителя кислотного красного 2Ж

кальной очистки окрашенных сточных вод и с целью снижения водопотребления и объема промышленных стоков.

Таким образом, очевидно, что для решения экологических проблем, возникающих при отделке текстильных материалов, необходим комплексный подход, учитывающий требования к отделочным производствам и особенности химико-технологических процессов, в частности, использование сертифицированных красителей и текстильных вспомогательных веществ, новых экотехнологий обработки текстиля (важнейший фактор), современных систем водопотребления и водоочистки, а также систем улавливания и удаления вредных газообразных продуктов.

При таком подходе гарантируется соответствие продукции текстильных фирм и красильно-отделочных предприятий требованиям отечественных и международных гигиенических и экологических стандартов, что поможет расширению ее реализации и в целом росту престижа товаропроизводителей экотекстиля различного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фелленберг Г. Загрязнение окружающей среды. Введение в экологическую химию. Пер. с нем. М.: Мир, 1997, 232 с.
2. Кортэ Ф., Бахадир М., Клайн В. и др. Экологическая химия. Пер. с нем. Под ред. Ф. Кортэ. М.: Мир, 1997, 396 с.
3. Кричевский Г.Е. Текст. химия, 1996, спец. выпуск РСХТК, с. 28—37.
4. Киселев А.М. Директор (Легпромбизнес), 2000, № 11, с. 12.
5. Ольшанская О.М., Артемов А.В. Там же, 2000, № 12 (26), с. 40—41.
6. Пенкопориование ковровых изделий. Рекламный проспект фирмы «Mitter» (Германия). М.: Инлегмаш, 1985, 38 с.
7. Sumner J. Colourage, 1986, v. 36, № 21, p. 23—25.
8. Киселев А.М. Дисс.... докт. техн. наук. СПГУТД, С-Петербург, 1992, 436 с.
9. Namboodry Ch. G. Text. Res. J., 1986, v. 56, № 2, p. 87—92.
10. Павутницкий В.В., Павутницкая С.В., Галлиулина И.И. Применение пен в текстильной и легкой промышленности. Ульяновск: изд. УлГТУ, 1999, 112 с.
11. Киселев А.М., Хархаров А.А., Громов В.Ф. и др. Применение пен для печатания и отделки текстильных материалов: Обзор ЦНИИТЭИЛегпром, 1988, 67 с.
12. Давыдова А.Ф., Ладнов А.В., Имаева Л.В. Текст. пром-сть, 1986, № 10, с. 53—54.
13. Koch R. Melliand Textilber., 1985, Bd. 66, № 11, S. 812—814.
14. Bergmann F. Ibid., 1985, Bd. 66, № 7, S. 520—524.
15. Киселев А.М. Дисс.... канд. техн. наук. ЛИТЛП, Ленинград, 1979, 220 с.
16. Павутницкий В.В., Бузык С., Галлиулина И.И. Тез. докл. научно-техн. конф. Новое в технике и технологии текст. производства. Иваново, 1990.
17. Павутницкий В.В. и др. Шлихтование в пенной среде. М.: Легпромбытиздат, 1999, 128 с.
18. Schutz R. Melliand Textilber., 1981, Bd. 62, № 1, S. 16—18.
19. Калаус И.В., Иванова Н.И., Козлова И.В. В сб.: Исследование пенного беления целлюлозных тканей, Ленинград, 1982, с. 81—85 (Рук. деп. в ЦНИИТЭИХим., Черкассы, 23.12.82; № 1381 ХП-Д82).
20. Turner G.R. Text. Chem. Color., 1985, v. 17, № 10, p. 205—207.
21. Rouette H.K., Ohm A. Melliand Textilber., 1981, Bd. 62, S. 583—589.
22. Rouette H.K., Schuller R., Hahn E. Text. Prax. Int., 1977, v. 32, p. 50—52, p. 182—184, p. 291—292.
23. Fiebig P., Soltan P., Herlinger H. Ibid., 1987, v. 42, № 3, p. 269—275.
24. Rao J., Venkata H. e. a. Colourage, 1986, v. 33, № 21, p. 23—25.
25. Мазурина Н.А., Борзова Т.Ф., Егоров Н.В. Текст. пром-сть, 1986, № 8, с. 53—55.
26. Scoufis J. American Dyest. Rep., 1979, v. 68, № 7, p. 20—23.
27. Narkar A.K. Indian. Text. J., 1983, v. 93, № 4, p. 91—97.
28. Namboodri Ch.G., Gregorian R.S. Colourage, 1980, p. 82, p. 83, p. 92—95.
29. Павутницкий В.В. Дисс.... канд. техн. наук. ЛИТЛП, Ленинград, 1975, 183 с.
30. Гевара Р.Д.А. Дисс.... канд. техн. наук. ЛИТЛП, Ленинград, 1986, 272 с.
31. Акилов К.У. Дисс.... канд. техн. наук. ЛИТЛП, Ленинград, 1986, 166 с.
32. Миронова Н.В. Дисс.... канд. техн. наук. ЛИТЛП, Ленинград, 1987, 197 с.
33. Dreszer A., Miclezarec M. Textiltechnik, 1989, Bd. 39, № 4, S. 199—201, S. 162, S. 169.
34. Пацаускайте А.Э. и др. В кн.: Исследования в области производства шелковых тканей. М.: 1988, с. 89—93.
35. Musca M., Adomnitei S. Ind. usoara Text. Tricotage confect. Text, 1987, v. 38, № 6, p. 282—283.
36. Иванова Т.В. Дисс.... канд. техн. наук. ЛИТЛП, Ленинград, 1988, 161 с.
37. Turner G., Robert M. Text. Chem. Col., 1981, № 10, p. 13, 15, 32.
38. Vakselbaum R. American Dyest. Rep., 1979, № 3, p. 27—29.
39. Авт. свид. СССР № 1287895, Бюл. изобр., 1987, № 5.
40. Saks W., Knittel D., Scholmeuer E. Text. Prax. Int., 1992, v. 47, p. 1052.
41. Ozcan A.S., Clifford A.A., Bartle K.D. e. a. J. Soc. Dyes and Col., 1998, v. 114, p. 169—173.
42. McHugh M.A., Kruronis V.J. Supercritical Fluid Extraction — Principles and Practices. 2nd Edn. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994.
43. Gerbert B., Saks W., Knittel D. e. a. Text. Res. J., 1994, v. 64, p. 371.
44. Paulaitis M.E., Penninger J.M.L., Gray R.D., Davidson P. Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions. Ann. Arbor Science Publishers, Michigan, 1983.
45. Clifford A.A., Bartle K.D. Text. Techn. Int., 1996, p. 113.
46. Poulakis K., Spee M. e. a. Chemiefasern Textilindustrie, 1997, v. 93, p. 142—147.
47. Saks W., Knittel D., Scholmeuer E. Text. Res. J., 1993, v. 63, p. 135—139.
48. Saks W., Knittel D., Scholmeuer E. Text. Prax. Int., 1993, v. 48, p. 32.
49. Scholmeuer E., Knittel D. e. a. Farbeverfahren-Dt. Offenlegung DE 3906724 A1, 1990.
50. Lewis D.M., Pailthorpe M.T. J. Soc. Dyers Color., 1983, v. 99, p. 354.

51. *Sahs W., Jasper J.* Text. Tech. Int., 1995, p. 145.
52. Каталог текстильного оборудования Международной выставки ITMA. Ганновер, 2000, 84 с.
53. *Епишкина В.А., Нахратов В.В.* Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текст. и легкой пром-сти. Сб. научн. трудов, вып.1. С-Пб: изд. СПГУТД, 2001, 142 с.
54. Патент РФ № 2086719, 1997.
55. *Горидько Н.А., Киселев А.М., Ковжин Л.А., Ковалева Т.В.* Текст. химия, 1998, № 1(13), с. 60—63.
56. *Горидько Н.А., Киселев А.М., Ковжин Л.А., Ковалева Т.В.* Тез. докл. 1 Межд. конф. «Актуальные проблемы химии и химической технологии (Химия-97)», Иваново, 1997, с. 144.
57. *Макшанова О., Фебралитин А.В., Епишкина В.А., Киселев А.М.* Вестник научно-техн. конф. студентов и молодых ученых СПГУТД. С-Петербург, 1998, с. 54.
58. *Фебралитин А.В., Киселев А.М., Епишкина В.А., Березкина О.В.* Комплексная отделка технических тканей в пенной среде. Рук. деп. в ЦНИИТЭИЛП, С-Петербург, 1997, 8 с., 21.02.97, № 584897-ДП.
59. *Синицин А.П., Кричевский Г.Е.* Текст. пром-сть, 2000, № 6, с. 22—24.
60. *Шкурихин И.М., Сафонов В.В.* Там же, 2000, № 6, с.29—30.
61. *Панкова М.В., Чешкова А.В., Шибашова С.Ю.* Там же, 2000, № 2, с. 17—19.
62. *Лебедева В.И., Чешкова А.В., Мельников Б.Н., Панкова М.В.* Изв. высш. учеб. заведений. Технология текст. пром-сти, 1998, № 6, с. 54—56.
63. *Гришулин С., Синицин А., Кричевский Г. и др.* Текст. пром-сть, 2000, № 4, с. 19—21.
64. *Алеева С.В., Кокшаров С.А.* Изв. высш. учеб. заведений. Технология текст. пром-сти, 1999, № 6, с. 65—69.
65. *Чешкова А.В. и др.* Текст. пром-сть, 1999, № 1, с. 13—15.
66. *Мельников Б.Н., Чешкова А.В., Лебедева В.И.* Текст. химия, 1998, № 1 (13), с. 75—81.
67. *Васильев Г.В.* В сб.: Очистка сточных вод красильно-отделочных фабрик. М.: ЦНИИТЭИЛП, 1972, с. 4.
68. *Robertson H.Y.* Melliand Textilber., 1978, Bd. 58, S. 675.
69. *Краснобородько И.Г. и др.* Сб. научн. тр. ЛИСИ, 1975, № 103, с.173.
70. *Dittrich V.* Melliand Textilber., 1973, Bd. 54, S. 853, S. 976.
71. *Porter G.I.* Text. Chem. Color., 1978, v. 4, № 2, p. 25.
72. *Gordon D., Kay M.* Amer. Dyest. Rep., 1979, v. 68, № 29, p. 45—48.
73. *Коновальчук О. Н. и др.* Текст. пром-сть, 1976, № 4, с. 28—32.
74. *Светашова Е.С. и др.* В сб.: Химия и технология крашения, синтеза красителей и полимерных материалов. Иваново, 1977, с. 54.
75. *Попова С.В.* Дисс.... канд. техн. наук. СПГУТД, С-Петербург, 2000, 176 с.
76. *Попова С.В., Архипова М.Б., Терещенко Л.Я.* Тез. докл. Межд.конф. «Инженерная защита окружающей среды». Москва, 1999, с. 43.
77. *Jenkins R.O., Betts M.P., Popova S.V. e. a.* RSC Annual Conf. The Age of the Molecule, UMIST, Manchester, april, 2000, A 23.