

М.О. МАРУХЛЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

О.Р. МОКРОУСОВА

Київський національний торговельно-економічний університет

ОПТИМАЛЬНІ ПАРАМЕТРИ ДУБЛЕННЯ ШКІРИ З ВИКОРИСТАННЯМ МОНТМОРИЛОНІТУ

Стаття присвячена визначенню оптимальних параметрів процесу дублення з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту. Одержано адекватну математичну модель, що описує вплив модифікованої дисперсії монтморилоніту під час дублення на показники готових шкір. За допомогою комп'ютерного моделювання встановлено оптимальні параметри дублення, які зменшенням витрат сполук хрому при дубленні, сприяють кращому відпрацюванню робочих рідин та покращенню експлуатаційних властивостей шкір.

Ключові слова: дисперсія, модифікація, монтморилоніт, хромовий дубитель, виробництво шкір.

M.O. MARUKHLENKO

Kiev National University of Technologies and Design

O.R. MOKROUSOVA

Kiev National University of Trade and Economics

OPTIMAL PARAMETERS OF TANNING WITH MONTMORILLONIT

At present, increasingly important is the study of partial replacement of compounds of chromium tanning compounds of other nature for the production of skins. This replacement can be carried out by combining chromium compounds with other inorganic tannins or combined tanning with organic tanners. The article is devoted to the determination of optimal parameters of the tanning process using modified dispersions of montmorillonite with collagen dermis. In connection with the creation of a chromosome technology of production of leather from raw material of cattle by applying a modified dispersion of montmorillonite during tanning of the head, a mathematical model of the tanning process is developed that adequately describes the dependence of the parameters of the leather semifinished product on the following factors: the expenditure of chromium tanning and the modified dispersion of montmorillonite, processing duration. It was obtained adequate mathematical model that describes the effect of the modified dispersion of montmorillonite in tanning on the indices of finished skin was obtained on indicators of finished leather. The rational conditions of tanning using computer modelling were determined. It is that provides improve the exhaustion of tanning agent and performance properties of finished leather. It has been experimentally proved that as a result of the chromosomes method of tanning due to the use of modified dispersion of montmorillonite there is an increase in output parameters in the area of finished leather, mineral substances and the content of chromium oxide, which confirms the more effective working out of working fluids, better formation of the structure of the dermis.

Keywords: dispersion, modification, montmorillonite, chrome tanning agents, production of leather.

Вступ

Шкіра є одним із найбільш функціональних матеріалів для виготовлення найрізноманітніших виробів.

На сьогодні шкіряна промисловість приділяє достатню увагу виробництву шкір для верху взуття. Для даного виробництва використовують широкий асортимент шкір із різної сировини, різних методів дублення та способів обробки лицьової поверхні.

Традиційно, під час основного процесу виробництва – дублення, який виконують для формування структури дерми використовують мінеральні та органічні дубители [1].

В Україні найбільшу частку становлять шкіри виготовлені із шкур великої рогатої худоби (ВРХ), а у виробництві найчастіше застосовують хромовий метод дублення (частка становить 80-90 % від загального обсягу виробництва) [1, 2]. Це пов'язано з можливістю досягнення необхідних хімічних та фізико-механічних показників якості готових шкір, однак застосування хромових сполук в технологіях виробництва шкір має негативний вплив на навколишнє середовище. В зв'язку з цим шкіряна промисловість останніми роками приділяє багато уваги удосконаленню хромового методу дублення та вирішенню проблем очищення стічних вод, утилізації та повторного використання твердих хромвмістних відходів.

Тому в даний час все більшої актуальності набувають дослідження з частковою заміною сполук хрому дубильними сполуками іншої природи для виробництва шкір [3]. Така заміна може бути здійснена поєднанням сполук хрому з іншими неорганічними дубильними речовинами або комбіноване дублення з органічними дубителями [4].

За останні роки перспективним напрямком є виробництво шкіри з використання для дублення високодисперсних мінералів природного походження, в тому числі, монтморилоніту [2, 5], що сприяє скороченню витрат сполук хрому, під час дублення з подальшим зменшенням їх кількості в стічних водах, оскільки за традиційною технологією дублення близько 40 % хромових сполук залишаються у відпрацьованих робочих рідинах. Тому дуже актуальним також є напрям розробки та застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту (МДМ) в технологічних процесах виготовлення шкір з метою зменшення витрат хромового дубителя, вирішення екологічних проблем та питань ресурсозбереження.

У попередніх роботах досліджено ефективність застосування дисперсій монтморилоніту під час процесу дублення з застосуванням модифікованих дисперсій монтморилоніту [6]. Авторами встановлено, доцільність застосування ММТ, за рахунок чого отримуються шкіри з підвищеним виходом за площею та

покращеними фізико-механічними властивостями.

Об'єкти та методи дослідження

Мета даної роботи – встановлення оптимальних параметрів дублення шкір з використанням монтморилоніту.

Об'єктом дослідження роботи є витрати матеріалів для дублення та показники якості готових шкір.

Для встановлення оптимальних параметрів процесу дублення голини з використанням МДМ було сформовано з пікельованої голини ВРХ методом асиметричної бахтарми 9 груп по 8 зразків в кожній розміром 5×15 см. Групи зразків 1 – 8 вважали дослідними, 9 група була контрольна. Обробку зразків всіх груп здійснювали за традиційною технологією дублення, що є діючою на ПАТ «Чинбар» (м. Київ) [7]. Для цього у відпрацьований пікельний розчин для обробки голини додавали хромовий дубитель (основність 38–40 %) в перерахунку на Cr_2O_3 від маси голини з витратами в межах 1,75–0,5 % відповідно до обробки дослідних груп, та 1,9 % для контрольної. Для дослідних груп через 1 год обробки та після досягнення повного пофарбування голини дубителем (наскрізний зелений колір в найтовшій ділянці дерми) в робочу рідину вводили МДМ при витраті 1–4 % (в перерахунку на абсолютно суху речовину) згідно розроблених витрат (табл. 1). Через 2 години обертання (3 год для обробки недвоєної голини) для всіх груп здійснювали підвищення основності сполук хрому додаванням карбонату натрію, витрата якого складала в межах 1,0–0,2 % для дослідних (1–8 група) та 1,35 % для контрольної групи зразків, у вигляді 10 % розчину у 3 прийоми з інтервалом 30 хв при безперервному обертанні барабану. Дублення завершували при досягненні значення рН робочої рідини на рівні 4,0–4,5 та отримання напівфабрикату стійкого до проби на «КПП».

Для дублення голини дослідних груп використовували МДМ, яку отримували наступним шляхом: до реактору, що оснащений механічною мішалкою, вводили розрахункову кількість бентонітової глини з вмістом основного мінералу монтморилоніту 85 %, 3-кратну кількість води температурою 50–65 °С та карбонат натрію з витратою 6,0 % від маси сухого монтморилоніту у вигляді 10-відсоткового розчину, далі при перемішуванні протягом 2 год підтримували температуру на рівні 50–60 °С (рН дисперсії складала 7,0–7,5). Після отримання стійкої та рівномірної дисперсії монтморилоніту виконували катіонування поверхні частинок мінералу, для чого в дисперсію монтморилоніту вводили розчин основного сульфату хрому в кількості 10,0 % від маси мінералу в перерахунку на Cr_2O_3 . Перемішування продовжували ще 2 години до отримання однорідної маси сіро-голубого кольору. рН дисперсії складала 3,5–4,0. Крім того, загальні витрати хромового дубителя для дублення голини становили 1,2–1,5 % Cr_2O_3 від маси голини.

Після процесу дублення, всі зразки були прожировані, висушені у вільному стані, а після зволоження до вологості 26 % та обробки на тянучно-м'якшильній машині, досушені у вільному стані. Далі після кондиціонування та потрібних вимірювань виконували дослідження показників фізико-механічних та хімічних властивостей готових шкір за відповідними методиками [8].

Таблиця 1

Параметри процесу дублення

Витрата матеріалів від маси голини	Варіанти обробки								
	1	2	3	4	5	6	7	8	Контрольна група
Хромовий дубитель, % Cr_2O_3	2	1,7 5	1,5	1,2 5	1,0	0,75	0,5	0,5	1,9
Модифікована дисперсія, % *	0,5	1	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	–
Алюмосилікат натрію, %	–			–	–	–	–	–	1,6
Карбонат натрію, %	1,0	1,0	0,7 5	0,5	0,2 5	0,2	0,15	0,15	1,35

*в перерахунку на абсолютно суху речовину

Для отримання об'єктивних результатів дослідження використано традиційні методи фізико-хімічних досліджень, а також статистичне та математичне моделювання [9–12].

Після проведення ряду попередніх досліджень визначили найбільш важливі фактори: X_1 – витрата хромового дубителя (ХД), %; X_2 – витрата модифікованої дисперсії монтморилоніту (МДМ), %; X_3 – тривалість обробки (Т), год., а також їх рівні та інтервал вимірювання (табл. 2).

Таблиця 2

Рівні та інтервали вимірювання факторів

Найменування фактору	Витрата, %		Тривалість, год.
	ХД	МДМ	
Кодове позначення	X_1	X_2	X_3
Нульовий рівень x_{i0}	1,25	2,0	2,25
Інтервал вимірювань Δx_i	0,5	0,5	0,5
Нижній рівень $x_{i \min}$	0,5	0,5	1,5
Верхній рівень $x_{i \max}$	2	3,5	3

За вихідні змінні (функції відгуку) обрали показники шкірного напівфабрикату, які дають більш повне уявлення про ефективність формування структури дерми на процесі дублення: масова частка оксиду хрому в шкірі (OX), температура зварювання (Тзв). Матриця планування та параметри оптимізації наведені в табл. 3.

Для розрахунку та побудови компромісної оптимальної області процесу хромового дублення з використанням МДМ використали комп'ютерне моделювання за допомогою програми Statistica 6.0 (рис. 1).

Таблиця 3

Значення факторів і параметри оптимізації

№ досліду	Значення факторів			Значення вихідної змінної (функції відгуку)					
				OX, %			Тзв, °С		
	X ₁	X ₂	X ₃	Y _{OX} ¹	Y _{OX} ²	Y _{OX} ³	Y _{Тзв} ¹	Y _{Тзв} ²	Y _{Тзв} ³
1	+1	+1	+1	4,1	4,3	4,2	109	109	109
2	-1	+1	+1	4,2	4,2	4,2	105	105	105
3	+1	-1	+1	4,3	4,3	4,3	108	108	108
4	-1	-1	+1	4,8	4,6	4,7	106	106	106
5	+1	+1	-1	4,7	4,9	4,8	107	107	107
6	-1	+1	-1	4,5	4,3	4,4	107	107	107
7	+1	-1	-1	4,3	4,3	4,3	107	107	107
8	-1	-1	-1	4,2	4,4	4,3	104	104	104

Результати та їх обговорення

Після обробки результатів експерименту отримали адекватні математичні моделі рівнянь регресії (1-3) в кодованих одиницях, які описують залежності найбільш вагомих показників напівфабрикату від витрати основних матеріалів і тривалості процесу дублення:

а) вміст оксиду хрому:

$$Y = 4,40 - 0,05X_3 + 0,10X_1X_2 - 0,1X_1X_3 - 0,15X_2X_3 \tag{1}$$

Критерій Фішера $F = 0,80 < F_{табл} = 3,84$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи у знаменнику $f_1 = 8$; число ступенів свободи у чисельнику $f_2 = 4$), рівняння адекватне. Дисперсія відтворювана, похибка досліду $S^2_0 = S^2_y = 0,013$.

Критерій Кохрена $G = 0,20 < G_{табл} = 0,68$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи $f_1 = m - 1 = 1$ число ступенів свободи $f_2 = N = 8$), дисперсія відтворювана, похибка досліду $S_{20} = S_{2u} = 0,688$; значущість коефіцієнтів регресії (критерій Стьюдента): $t_{795} = 2,31$, тоді $t_{20} = 157,0 > t_{795}$, значущий; $t_{31} = 0 < t_{795}$, незначущий; $t_{22} = 0 < t_{795}$, незначущий; $t_{32} = 1,17 < t_{795}$, незначущий; $t_{312} = 5,06 > t_{795}$, значущий; $t_{313} = - > t_{795}$, незначущий; $t_{323} = 5,06 > t_{795}$, значущий; $t_{322} = 7,59 > t_{795}$, значущий; $t_{3123} = 0 > t_{795}$, незначущий.

Остаточне рівняння регресії:

$$Y^2_0 = 4,40 + 0,10X_1X_2 - 0,1X_1X_3 - 0,15X_2X_3 \tag{2}$$

б) температура зварювання:

$$Y = 106,66 + 0,50X_1 + 0,25X_2 - 0,13X_3 - 0,38X_1X_2 + 0,25X_2X_3 + 1,81X_1X_2X_3 \tag{3}$$

Критерій Фішера $F = 0,43 < F_{табл} = 5,32$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи у знаменнику $f_1 = 8$; число ступенів свободи у чисельнику $f_2 = 1$), рівняння адекватне; критерій Кохрена $G = 0,41 < G_{табл} = 0,68$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи $f_1 = m - 1 = 1$; число ступенів свободи $f_2 = N = 8$), дисперсія відтворювана, похибка досліду $S_{20} = S_{2y} = 1,40$ $s = 0,83$.

Значущість коефіцієнтів регресії (критерій Стьюдента): $t_{795} = 2,31$, тоді $t_{20} = 514,38 > t_{795}$, значущий; $t_{31} = 2,41 > t_{795}$, значущий; $t_{32} = 1,24 < t_{795}$, значущий; $t_{33} = 0,60 < t_{795}$, значущий; $t_{312} = 1,84 < t_{795}$, значущий; $t_{313} = 1,21 < t_{795}$, незначущий; $t_{323} = 0 < t_{795}$, незначущий; $t_{3123} = 1,84 > t_{795}$, незначущий.

Остаточне рівняння регресії:

$$Y^2_0 = 106,66 + 0,50X_1 + 0,25X_2 - 0,38X_1X_2 \tag{4}$$

Аналізуючи отримані рівняння регресії видно, що для вмісту оксиду хрому і температури зварювання найбільш вагомими факторами є витрата модифікованої дисперсії монтморилоніту та хромового дубителя, з підвищенням яких дані показники зростають. Позитивно впливає на ці показники зменшення тривалості процесу.

Для більш детального визначення оптимальних умов дублення з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту додатково було проаналізовано показники, такі як: вихід шкіри по площі, уявна питома вага, вміст оксиду хрому та мінеральних речовин у шкірі (табл. 4). Для порівняння були враховані

показники контрольної групи, а саме, зразки які оброблялися за стандартною методикою хромового дублення.

Аналізуючи отриманні рівняння регресії виявлено, що на оптимальні параметри дублення шкір впливають декілька вихідних змінних, тому необхідно було вирішити комплексне завдання, а саме: визначити експериментальне значення функції відгуку, що накладається на інші функції відгуку в межах досліджуваних областей, при яких параметри будуть відносно оптимальними. Результати побудови компромісної оптимальної області дублення з використанням МДМ наведенні на рис. 1.

Таблиця 4

Фізичні та фізико-механічні показники якості готових шкір

№ досліджу	Витрата, %		Вміст в шкірі, %		Уявна питома вага, г/см ³	Вихід площі шкіри, %**
	ХД	ММТ	Cr ₂ O ₃ *	мінеральних речовин*		
1	2,0	0,5	4,2	6,8	0,669	102,1
2	1,75	1	4,2	7,2	0,652	102,8
3	1,5	1,5	4,3	7,4	0,642	104,6
4	1,25	2	4,7	8,0	0,634	106,6
5	1,0	2,5	4,8	8,1	0,632	106,7
6	0,75	3	4,4	8,5	0,637	106,7
7	0,5	3,5	4,3	8,3	0,632	106,4
8	0,5	4	4,3	7,9	0,630	106,2
Контрольна група	1,9	-	4,3	6,4	0,678	100,0

*в перерахунку на абсолютно суху речовину

** показник визначається у відношенні показників дослідних зразків до контрольної групи

Для визначення найбільш раціональних параметрів хромового дублення шкір з використанням МДМ розраховували відносні оптимальні значення межі для показників напівфабрикату у кодових одиницях $X_1 = -0,3 - 0,5$; $X_2 = -0,2 - 0,6$; $X_3 = -1$, яким відповідають такі межі функції відгуку, як: масова частка оксиду хрому $Y_1 = 4,25 - 4,57\%$, температура зварювання $Y_2 = 106,036 - 106,946\text{ }^\circ\text{C}$.

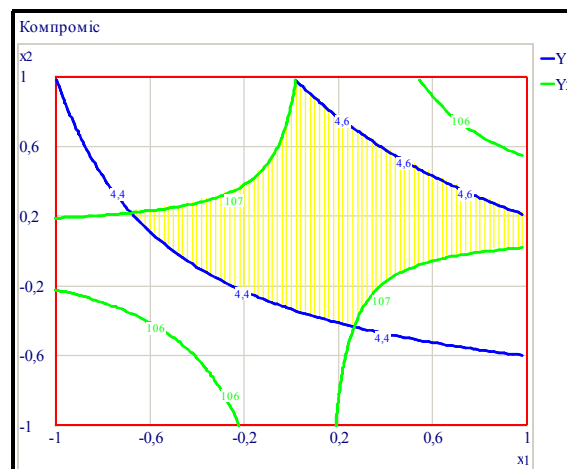


Рис. 1. Діаграма компромісної області хромового дублення шкір з використанням МДМ в кодових одиницях

Враховуючи, що формування структури та якості готових шкір на стадії дублення визначається рядом технологічних особливостей (рН розчину, температура, тривалість, режим обертання барабанів тощо), доцільним є встановлення інтервалу параметрів, що дозволить на практиці своєчасно коригувати виконання технологічного процесу. Отже, згідно компромісної області оптимальними параметрами обробки можна вважати витрати в межах: сполук хрому $x_1 = 1 - 1,5\%$; модифікованої дисперсії монтморилоніту $x_2 = 1,9 - 2,3\%$; тривалість обробки $x_3 = 2$ год.

Висновок

Отже, в зв'язку зі створення хромощадної технології виробництва шкіри з сировини ВРХ шляхом застосування модифікованої дисперсії монтморилоніту підчас дублення голини, розроблено математичну модель процесу дублення, яка адекватно описує залежності показників шкіряного напівфабрикату від наступних чинників: витрата хромового дубителя та модифікованої дисперсії монтморилоніту, тривалості обробки.

За рахунок застосування комп'ютерного моделювання встановлено оптимальні параметри процесу

дублення: витрата хромового дубителя 1 – 1,15 %, модифікованої дисперсії монтморилоніту 1,9 – 2,3%, тривалість обробки 2 год.

Експериментальним шляхом доведено, що в результаті проведення хромошадного методу дублення за рахунок застосування модифікованої дисперсії монтморилоніту відбувається збільшення показників виходу по площі готової шкіри, мінеральних речовин та вмісту оксиду хрому, що підтверджує більш ефективне відпрацювання робочих рідин, та краще формування структури дерми.

Література

1. Журавський В. А. Технологія шкіри та хутра : підручник / В. А. Журавський, Е. Є. Касьян, А. Г. Данилкович. – К. : ДАЛПУ, 1996. – 744 с.
2. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / А. Г. Данилкович, І. М. Грищенко, В. І. Лішук та ін. ; за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2012. – 344 с.
3. Паламар В. А. Застосування хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту для стабілізації колагенової структури дерми / В. А. Паламар, М. О. Марухленко, О. Р. Мокроусова // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 3. – С. 36–42.
4. Плаван В. П. Вплив комбінованого дублення на перетворення структури колагену дерми / Плаван В. П., Данилкович А. Г. // Вісник КНУТД. – 2009. – № 2. – С. 58–64.
5. Mokrousova O. The organo-mineral composition for retanning –filling of leather semi-finished item / O. Mokrousova : Proceedings of the 3rd International conference on advanced materials and systems, (Bucharest, Romania, 16th–18th September 2010) / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather & Footwear Research Institute. – Bucharest : ICPI, 2010. – P. 85–90.
6. Марухленко М. О. Розробка технологічних параметрів хромзбережної технології дублення шкір / М. О. Марухленко, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат // Вісник Хмельницького національного університету. – 2016. – № 2. – С. 258–262.
7. ТМ-7.5-4 «Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкір великої рогатої худоби та кінських». – К. : ПАТ «Чинбар», 2009. – 11 с.
8. Данилкович А. Г. Практикум по химии и технологии кожи и меха / А. Г. Данилкович, В. И. Чурсин. – М. : ЦНИИКПИ, 2002. – 413 с.
9. Головтеева А. А. Лабораторный практикум по курсу химии и технологии кожи и меха / А. А. Головтеева, Д. А. Куциди, Л. Б. Санкин. – М. : Легкая индустрия, 1971. – 288 с.
10. Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : [учеб. пособие] / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Минск : Новое знание, 2010. – 542 с.
11. Пінчук С. І. Організація експерименту та оптимізація технологічних систем / Пінчук С. І. – К. : Діва, 2008. – 324 с.
12. Радченко С. Г. Математичне моделювання та оптимізація технологічних систем / С. Г. Радченко. – К. : Політехніка, 2002. – 88 с.

References

1. Zhuravskiy V. A. Tekhnolohiia shkiry ta khutra: pidruchnyk / V. A. Zhuravskiy, E. Ye. Kasian, A. H. Danylkovych. – K. : DALPU, 1996. – 744 s.
2. Innovatsiini tekhnolohii vyrobnytstva shkiryanykh i khutrovykh materialiv ta vyrobiv: Monohrafiia / A.H. Danylkovych, I. M. Hryshchenko, V. I. Lishchuk ta in.; za red. A. H. Danylkovycha. — K.: Feniks, 2012. – 344 s.
3. Palamar V. A. Zastosuvannia khrom-modyfikovanykh dyspersii montmorylonitu dlia stabilizatsii kolahenovoii struktury dermy / V. A. Palamar, M. O. Marukhlenko, O. R. Mokrousova // Skhidno-yeuropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohii. – № 3. – 2015. – S. 36-42.
4. Plavan V. P. Vplyv kombinovanoho dublennia na peretvorennia struktury kolahenu dermy / Plavan V. P., Danylkovych A. H. // Visnyk KNUVD. – 2009. – № 2. – S. 58-64.
5. Mokrousova O. The organo-mineral composition for retanning – filling of leather semi-finished item / O. Mokrousova : Proceedings of the 3rd International conference on advanced materials and systems, (Bucharest, Romania, 16th–18th September 2010) / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather & Footwear Research Institute. – Bucharest : ICPI, 2010. – P. 85–90.
6. Marukhlenko M. O. Rozrobka tekhnolohichnykh parametriv khromzberzhnoi tekhnolohii dublennia shkir / M. O. Marukhlenko, O. R. Mokrousova, O. A. Okhmat // Herald of Khmelnytskyi National University. – № 2. – 2016. – С. 258- 262.
7. ТМ-7.5-4 «Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкір великої рогатої худоби та кінських». – К. : ПАТ «Чинбар», 2009. – 11 с.
8. Danylkovych A. H. Praktykum po khymyy u tekhnolohy kozhy u mekha / A. H. Danylkovych, V. Y. Chursyn. – M.: TsNYYPK, 2002. – 413 s.
9. Holovteeva A. A. Laboratornyi praktykum po kursu khymyy u tekhnolohyy kozhy u mekha / A. A. Holovteeva, D. A. Kutsydy, L. B. Sankyn. – M. : Lehkaia yndustryia, 1971. – 288 s.
10. Zhebentiaev A. Y. Analytycheskaia khymia. Khymycheskye metody analiza : [ucheb. posobyie] / A. Y. Zhebentiaev, A. K. Zhernosek, Y. E. Talut. – Minsk : Novoe znanye, 2010. – 542 s.
11. Pinchuk S. I. Orhanizatsiia eksperymentu ta optymizatsiia tekhnolohichnykh system / Pinchuk S. I. – K. : Diva, 2008. – 324 s.
12. Radchenko S. H. Matematychno modeliuвання ta optymizatsiia tekhnolohichnykh system / S. H. Radchenko. K. : Politekhnik, 2002. 88 s.

Рецензія/Peer review : 23.10.2017 р.

Надрукована/Printed :01.12.2017 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Касьян Е.Є.