

УДК 675.019:675.023

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВІДМОЧУВАЛЬНО-ЗОЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ ДЛЯ
ПЕРЕРОБКИ ШКУР ВЕЛИКОЇ РОГАТОЇ ХУДОБИ З БОРУШИСТІСТЮ**

Я.В. КУРІВЧАК

ТзОВ «Терра Кіміка» м. Івано-Франківськ

А.А. ГОРБАЧОВ, О.А. ОХМАТ

Київський національний університет технологій та дизайну

Стаття присвячена розробці технології відмочувально-зольних процесів переробки сировини великої рогатої худоби з яскраво вираженою борушистістю. В основу розробки нової технології покладено фізико-хімічний спосіб усунення борушистості на лицьовій поверхні шкіри за умови використання нового препарату «Антируга». В роботі досліджено зміни голини при використанні нової технології, вивчено вплив параметрів рідинних обробок на властивості голини та готової шкіри

Шкури великої рогатої худоби (врх) – один з найпоширеніших видів сировини шкіряного виробництва. З них виготовляють шкіри різного призначення. Разом з тим, стан сільського господарства сприяє тому, що така сировина має різноманітні дефекти, у тому числі такий суттєвий прижиттєвий дефект як борушистість. Борушистість являє собою потовщені грубі складки на воротковій частині шкіри [1]. Дефект борушистості характерний для виростка, півшкурка та бугая [2].

До сьогодення часу цей дефект, а саме борушистість, видаляли механічним шляхом, що негативно позначалось на якості хромової шкіри для верху взуття. Існуючі способи обробки шкіри передбачають використання у відмочувально-зольних процесах ферментів, гідроксиду кальцію, сульфїду, сульфїту та карбонату натрію, пероксиду водню, які, поліпшуючи якість голини та шкіри, не дозволяють усунути борушистість при збереженні властивостей колагену дерми. Саме тому актуально розробити таку технологію відмочувально-зольних процесів, яка б забезпечила нівелювання дефекту борушистості при збереженні якісних показників голини та готової шкіри.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом дослідження є розробка відмочувально-зольних процесів, що забезпечують, з одного боку, максимальне збереження властивостей голини, а з іншого – усунення такого дефекту як борушистість. Для характеристики об'єкту вирішуються задачі шляхом використання традиційних методів аналізу з залученням математичного апарату (методів статистичної обробки результатів експерименту та компромісної багатокритеріальної оптимізації параметрів технології).

Постановка завдання

Метою дослідження є розробка технології відмочувально-зольних процесів та конкретних рішень, що забезпечують усунення або значне зменшення дефекту борушистості, а також отримання високоякісної голини й готової хромової шкіри для верху взуття.

Відповідно до поставленої мети предметом дослідження обрано технологію відмочувально-зольних процесів сировини врх, в основу якої покладено фізико-хімічний спосіб усунення борушистості на поверхні шкіри з використанням нового препарату «Антируга». Препарат містить триетаноламін (ТЕА) та карбонові кислоти – мурашину, щавлеву, винну, нормальну дикарбонову (НДК), нафталін конденсований (НК), етилендіамінтетраоцтову кислоту (ЕДТА).

З метою виключення впливу топографічних ділянок шкіри на перебіг технологічних обробок та показники напівфабрикату (шкіри), тобто для одержання об'єктивних, достовірних даних виконують добір сировини для дослідних робіт за методом асиметричної бахроми [3]. Матриця експерименту дослідження впливу компонентів препарату на властивості голини та готової шкіри побудована на зміні витрат хімічних матеріалів під час обробок і представлена в таблиці 1.

Таблиця 1. Вид та витрати складових препарату «Антируга»

Група	Витрати, % від маси сировини:						
	TEA	кислоти					
		мурашиної	щавлевої	ЕДТА	винної	НДК	НК
1	0,75	–	–	–	–	–	2,15
2	0,75	0,36	–	–	–	–	2,15
3	0,75	–	0,35	–	–	–	2,15
4	0,75	–	–	0,57	–	–	2,15
5	0,75	–	–	–	0,59	–	2,15
6	0,75	–	–	–	–	0,50	2,15
7	0,75	–	–	–	–	–	2,15
8	0,00	–	–	–	–	–	2,15
9	0,00	–	–	–	–	0,50	2,15
10	1,51	–	–	–	–	–	2,15
11	1,51	–	–	–	–	0,50	2,15
12	1,51	–	–	–	–	–	2,15
13	0,38	–	–	–	–	–	2,15
14	0,38	–	–	–	–	0,50	2,15
15	0,38	–	–	–	–	–	2,15

Препарат дозують в дві стадії на відмочувально-зольних процесах, які проводять за методикою переробки врх ЗАО «Возко». Для більш ефективного використання згаданих реагентів застосовують пероксид водню у кількості 0,2 % від маси сировини під час зоління та 6,6 % – під час знезолування [4].

Результати та їх обговорення

Ніяких ускладнень при проведенні відмочувально-зольних процесів не спостерігається. Подальші процеси та операції проводять відповідно до згаданої вище технології. Оцінка якості напівфабрикату на різних стадіях процесу представлена в таблиці 2.

Таблиця 2. Оцінка стану голини та напівфабрикату

Група	Стан голини (напівфабрикату) після			
	зоління	знезолування	дублення	жирування
	2	3	4	5
1	Голина пружна	Голина посвітлішала; незначна борушистість	Профарбування зрізу через 2,75 год	Борушистість ледь помітна
2	Голина пружна; незначна борушистість	Голина посвітлішала; незначна борушистість	Профарбування зрізу через 2,0 год	Борушистість зникла; лицьова поверхня чиста, приємна на дотик

Продовження табл. 2				
3	Голина розтягнулась по площі, складки ледве помітні	Борушистість зникла, але голина стала пухкою, тонкою, м'якою, з пошкодженою лицьовою поверхнею	Профарбування зрізу через 3,0 год	Борушистість зникла; шкіра пухка, тонка, м'яка з пошкодженою лицьовою поверхнею
4	Голина наповнена, пружна; борушистість залишилась	Голина дуже наповнена, товста й пружна; борушистість не зникла	Профарбування через 3,0 год	Тривале жирування (3 год). Борушистість залишилась; шкіра наповнена, тверда, жорстка
5	Голина розтягнулась по площі, стала тоншою; борушистість помітна	Голина м'яка, тонка, еластична; борушистість дещо помітна	Профарбування через 2,0 год	Шкіра м'яка, пластична, збільшилась по площі; лицьова поверхня гладка; борушистісті майже немає
6	Голина посвітлішала, складки мало помітні	Борушистість стала менш помітною	Профарбування через 2,5 – 3,0 год	Шкіра м'яка, пластична, лицьова поверхня гладка, приємна на дотик; борушистісті майже немає
7	Голина товста, пружна; складки не розправились	Складки залишились; голина товста, наповнена, пружна	Профарбування через 3,5 год	Борушистість глибока; шкіра наповнена, товста й пружна
8	Складки не розправились; голина товста, наповнена, пружна	Борушистість є, але вона зменшилась порівняно зі станом голини після зоління	Профарбування через 4,5 год	Борушистість глибока; шкіра наповнена, товста й пружна
9	Борушистість зникла, голина м'яка, еластична	Складки середньої глибини; голина м'яка, еластична	Профарбування через 2,0 год	Складки помітні; шкіра м'яка, середньої товщини
10	Борушистість зникла, голина м'яка, еластична	Складки незначні; голина м'яка	Профарбування через 3,0 год	Борушистість незначна; шкіра м'яка, середньої товщини
11	Борушистість не зникла	Складки середньої глибини; голина м'яка, еластична	Профарбування через 4,0 год	Борушистість середньої глибини
12	Складки розпрямились, голина з гладкою лицьовою поверхнею	Складки розгладились; голина м'яка, середньої товщини	Профарбування через 1,5 год	Борушистісті майже немає; шкіра м'яка, приємна на дотик, середньої товщини
13	Складки розпрямились, голина м'яка, приємна на дотик	Складки розпрямились; голина м'яка, приємна на дотик	Профарбування через 3,0 год	Борушистісті немає; шкіра м'яка, приємна на дотик
14	Складки розпрямились, голина м'яка, приємна на дотик	Складки розпрямились; голина м'яка, приємна на дотик	Профарбування через 3,0 год	Борушистісті немає; шкіра м'яка, приємна на дотик, середньої товщини
15	Борушистісті майже немає, голина пружна	Борушистісті майже немає; голина наповнена, пружна	Профарбування через 3,0 год	Борушистісті немає; шкіра пружна, товста, лицьова поверхня гладка

На підставі проведеного хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань дослідних зразків можна зробити висновок, що дослідні шкіри міцні, достатньо м'які, термостійкі, добре сформовані. Температура зварювання напівфабрикату коливається в межах 103-105°C; вміст оксиду хрому в шкірах складає від 3,0 % (варіант 6) до 4,93% (варіант 1); вміст речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, складає від 26,69% (варіант 5) до 11,47% (варіант 8); межа міцності шкір коливається в інтервалі 16,1 МПа (варіант 1) до 27,8 МПа (варіант 10), а видовження шкір в середньому вдвічі перевищує показник Державного стандарту на хромові шкіри.

Базуючись на витратах реагентів в препараті „Антируга” розраховано надлишок активних груп, що були введені в голину під час обробки (табл. 3).

Таблиця 3. Розрахована кількість надлишку активних груп, введених в голину при обробці

Група	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Надлишок активних груп, моль	2,70	2,34	2,00	1,99	1,53	2,20	2,58	0,12	0,50	5,60	4,91	5,29	1,23	0,85	1,23

Для визначення впливу умов зоління на якість шкіри показники хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань піддавали кореляційному аналізу [5]. Адекватними вважали лише ті залежності, коефіцієнт квадратного кореляційного відношення яких був не менше 0,7. Таким чином, було виявлено

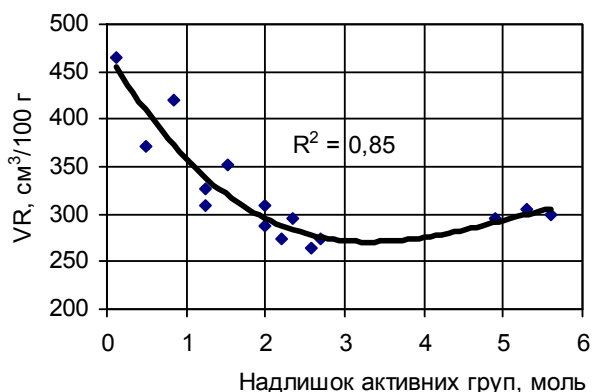


Рис. 1. Вплив надлишку активних груп на об'ємний вихід шкіри

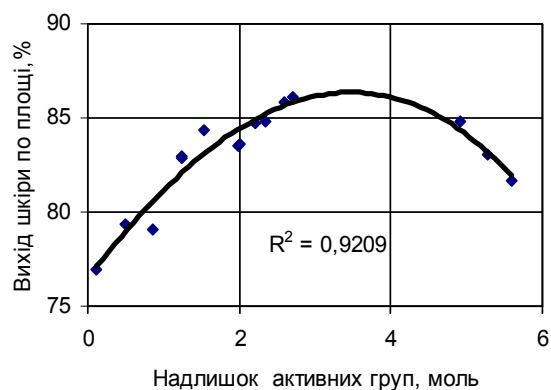


Рис. 2. Вплив надлишку активних груп на вихід шкіри по площі

значний вплив надлишку активних груп на такі важливі показники напівфабрикату, як, а саме: об'ємний вихід VR (рис. 1) та вихід шкір по площі (рис. 2).

З графіка залежності на рис. 1 можна зробити висновок, що зі збільшенням надлишку активних груп об'ємний вихід зменшується. Разом з тим, зразки всіх груп були добре сформованими, оскільки значення показника VR становить понад 250 см³/100 г білка. Відповідно можна сказати, що від надлишку введених функціональних груп залежить і вихід шкіри по площі (рис. 2). Причому, збільшення виходу по площі спостерігається для зразків, в яких надлишок активних груп відповідає 0,85-2,58 моль.

Треба відмітити, що визначений інтервал надлишку активних груп, чітко вписується в залежність першого рисунку –при збільшенні кількості активних груп зменшується об'ємний вихід, тобто знижується ступінь формування структури дерми в процесах.

Скоріше за все, це пов'язано з тим, що вказані групи екранують однойменно заряджені активні групи білка, та протидіють їх можливій взаємодії з протилежно зарядженими групами, що робить структуру білка більш рухомою.

Останнє і призводить до зменшення ступеня формування дерми, і відповідно – до підвищення виходу шкір по площі.

Для визначення оптимальних параметрів проведення відмочувально-зольних процесів необхідно провести багатокритеріальну компромісну оптимізацію [5]. Внаслідок її проведення (табл. 4) встановлено, що оптимальній технології виробництва хромової шкіри з сировини великої рогатої худоби відповідають умови обробки групи 14, коли препарат «Антируга» містить 0,38 % ТЕА та 0,50 % НДК.

Таблиця 4. **Визначення оптимальної технології виробництва хромової шкіри для верху взуття**

Вага фактора	Фактор оптимізації (показник шкіри)	Рівень оптимізації фактора		Оптимальне значення
		низький	високий	
0,09	Масова частка оксиду хрому, %	3,02	4,93	4,06
0,09	Масова частка речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, %	11,47	26,69	15,24
0,09	Видовження при напруженні 9,8 МПа, %	42,00	77,00	70,50
0,09	Видовження при розтягуванні, %	74,00	107,00	107,00
0,09	Межа міцності при розтягуванні, МПа	15,90	27,80	22,00
0,09	Пружне видовження, %	70,60	85,30	79,40
0,09	Повітропроникність, см ³ /см ² ·год	17,03	767,60	289,27
0,09	Час всмоктування краплі, с	180,00	4897,00	1456,00
0,09	Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	188,80	339,90	314,90
0,09	Вихід по площі, %	79,20	85,70	85,30

Висновки

Отже, проаналізувавши отримані данні можна зробити висновок, що основні показники шкіри визначаються таким чинником як надлишок активних груп, що були введені під час обробки шкіри. Для більш детального вивчення цього чинника та виявлення інших планується проведення подальших досліджень.

У лабораторних умовах визначено вплив виду та витрат складових препаратів «Антируга» на стан шкіряного напівфабрикату на різних стадіях обробки. Встановлено, що усунення борушистості можливо у разі використання 0,38 % ТЕА та 0,50 % НДК (від маси сировини) або 0,75% ТЕА та 0,36% мурашиної кислоти.

ЛІТЕРАТУРА

1. Журавський В.А., Касьян Е.С., Данилкович А.Г. Технологія шкіри та хутра. – К.: ДАЛПУ, 1996. – 744 с.
2. Чернов Н.В., Аронина Ю.Н. Технологія кожи и меха. – М: Гизлегпром, – 1959. – 720 с.
3. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: 2-ге вид., перероб. і доп.: Навч. Посібник. – К: Фенікс, 2006. – 340 с.

4. Влияние пероксидно-кислых систем в переддубильных процессах // С.П. Кочеткова, Н.В. Зыкова, Б.С. Шименович Я.Я Макаров-Землянский // Кожен.-обув. пром-сть. – 2002. – №1. – с. 40–44.

5. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра / А.А. Горбачов, С.М. Кернер, О.А. Андреева, О.Д. Орлова. – К.: Наукова думка, 2007. –190 с.

Надійшла 11.02.2010

УДК 675.023

ДИФУЗІЙНА ТЕОРІЯ МАСООБМІНУ У ВИРОБНИЦТВІ ШКІРИ. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЗОЛІННЯ ШКІРЯНОЇ СИРОВИНИ

В. І. ЛІЩУК, В.В. КОСТРИЦЬКИЙ, А.Г. ДАНИЛКОВИЧ

Київський національний університет технологій та дизайну

В статті розглядається теоретична модель процесу зоління шкіряної сировини за дифузійною теорією масообміну у виробництві шкіри. За отриманою моделлю можна прогнозувати кількість неколагенових компонентів, що видаляються із дерми шкури під час проведення відмочувально-зольних процесів і в першому наближенні визначити ступінь їх завершеності за різними топографічними ділянками

Процесу зоління піддається шкіряна сировина для отримання з неї напівфабрикату – голини, з якої в подальших технологічних обробках отримується шкіра різного призначення. Від режиму лужних обробок шкур в цих процесах, в певній мірі, залежить повнота видалення неколагенових утворень із дерми шкур, поділ її надфібрилярної структури, а отже, і доступ для хімічних реагентів та якість готової шкіри [1, 2]. Тому моделювання процесу зоління шкіряної сировини у виробничих умовах для ефективного його проведення і прогнозування подальших технологічних обробок отриманого напівфабрикату є важливим етапом розробки нових технологій. З цією метою в роботі використано аналітичне моделювання масообміну під час дифузійних процесів технологічного розчину у дерму шкури, а неколагенових компонентів із дерми шкури у технологічний розчин.

Об'єкт та методи дослідження

Об'єктом дослідження є відмочувально-зольні процеси, що передбачають зоління під час переробки шкіряної сировини мокросоленого консервування у виробничих партіях на шкіру різного призначення.

Постановка завдання

Метою роботи є розробка аналітичної моделі процесу зоління шкіряної сировини у виробництві шкіри в рамках дифузійної теорії масообміну [3].

Математичний опис процесу зоління сировини будемо знаходити на основі аналізу дифузії технологічного розчину, що перемішується, обмеженого об'єму в дерму шкіряної сировини.

У роботі застосовані наступні припущення і гіпотези:

1. Будемо моделювати дерму шкури у вигляді пластини товщиною $2h$, м;
2. Розчинені у технологічному розчині речовини (дифузанти) проникають у дерму шкури (пластину) з постійним коефіцієнтом дифузії D_1 ;
3. Концентрація дифузantu в розчині завжди однакова в початковий момент ($t = 0$) і дорівнює c_0 ;
4. Концентрація дифузantu у дермі в початковий момент часу ($t = 0$) дорівнює нулю;
5. Дифузійна ділянка знаходиться у межах $-h \leq x \leq h$;