DOI 10.31891/2307-5732-2022-311-4-82-86
УДК 675.023

ДАНИЛКОВИЧ А. Г.
Київський національний університет технологій та дизайну
https://orcid.org/0000-0002-5707-0419
e-mail: ag101@ukr.net
ЛІЩУК В. І.
Київський національний університет технологій та дизайну
https://orcid.org/0000-0003-1943-8048
e-mail: lishukviktor@gmail.com

ЕКОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВІДМОЧУВАЛЬНО-ЗОЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ У ВИРОБНИЦТВІ ШКІР

Розроблена ресурсоощадна екологічно орієнтована технологія відмочувально-зольних процесів виробництва шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби. Досліджено фізико-хімічні, технологічні та екологічні особливості існуючої і розробленої технологій. Розроблена технологія завдяки підвищенню температури процесу забезпечує ефективніше використання хімічних реагентів, зменшення концентрацій екологічно небезпечних реагентів, тривалості процесу та енерговитрат на виробництво одиниці продукції. При цьому, загальні витрати хімічних реагентів зменшуються у 2,2 рази, а у відпрацьованих технологічних розчинах концентрація сульфіду натрію і гідроксиду кальцію – відповідно у 2,9 і 4,4 разів при скороченні тривалості технологічного процесу у 2,3 рази. Розроблена ресурсоощадна технологія забезпечує формування шкіряного матеріалу для верху взуття зі збільшеним виходом площі на 3,9 %, а його експлуатаційні властивості відповідають вимогам ДСТУ 3115-95.

Ключові слова: виробництво шкіри, відмочувально-зольні процеси, екологічно орієнтована технологія, ресурсоощадна технологія, властивості шкіри.

Anatolii DANYLKOVYCH, Viktor LISHCHUK
Kyiv National University of Technologies and Design

ECOLOGICAL FEATURES OF SOAKING AND ASH PROCESSES IN THE PRODUCTION OF LEATHER

Ecological and colloid-chemical features of soaking-ash processes in processing of raw cattle leather materials at production of elastic leather for uppers of footwear according to operating and developed resource-saving technologies are investigated. To evaluate the effectiveness of the technological processes used a set of physic-chemical and operational properties of leather semi-finished products at different stages of its formation to the finished material.

Resource-saving ecologically oriented technology of soaking and ash processes in leather production for shoe uppers from raw salted conserved materials - bull skins has been developed. Physicochemical, technological and ecological features of existing and developed technologies are studied. The developed technology due to the increase of process temperature provides more efficient use of chemical reagents, reduction of concentrations of environmentally hazardous reagents, process duration and energy consumption per unit of output. At the same time, the total consumption of chemical reagents is reduced by 2.2 times, and in the waste technological solutions the concentration of sodium sulfide and calcium hydroxide - by 2.9 and 4.4 times, respectively. However, the developed resource-saving environmentally friendly technology is characterized by a reduction in biological and chemical oxygen demand for the destruction of organic and inorganic substances in the waste soaking-ash solution after treatment of 1 ton of raw materials by 30.0 and 21.0%, respectively. By reducing the duration of the technological process by 2.3 times, the new technology can be considered as energy efficient. The developed resource-saving technology provides the formation of leather material for shoe uppers with an increased yield of 3.9%, and its performance properties meet the requirements of DSTU 3115-95. The results obtained in the development of environmentally friendly resource-saving technology of soaking ash processes for footwear leather uppers from raw cattle leather materials can be effectively used in the development of new innovative technologies for the manufacture of leather materials from a wide range of other raw materials.

Key words: leather production, soaking and ash processes, ecologically oriented technology, resource-saving technology, leather properties.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Сучасні наукові дослідження при розробленні нових і удосконаленні існуючих технологій спрямовані на підвищення їх екологічності й енергоощадності. Оскільки, виробництво натуральних шкіряних матеріалів характеризується використанням значних витрат екологічно небезпечних реагентів [1], багатостадійністю і тривалістю виробничого процесу, то виникає об'єктивна необхідність у зменшенні витрат небезпечних хімічних реагентів та підвищенні ефективності використання всіх компонентів технологічного процесу, у першу чергу, на стадії відмочування-зоління шкіряної сировини. При цьому велике значення мають скорочення значних об'ємів води, реконструкції очисних споруд [2], а також проведення моніторингу на всіх стадіях технологічного циклу виробництва шкіряних матеріалів.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій

Результати аналізу екологічних особливостей шкіряного виробництва свідчать про те, що при переробленні промисловістю світу 4,8 млн т шкіряної сировини [3] в стічні води шкіряних підприємств потрапляє 80 тис. т протеїнів кератину в деструктованому стані [4], що мають відносно високу стійкість до окиснення. Особливістю шкіряного виробництва є використання консервованої сировини з вмістом 30 % хлориду натрію [5], який потрапляє у стічні води. Слід відзначити, що на стадії відмочування-зоління

білкової сировини у промислові стоки надходить до 50 % всіх забруднень [6], у тому числі понад 90 % сульфідів. При цьому, стічні води відмочувально-зольних процесів містять речовини колоїдних і молекулярних розмірів, в середньому г/дм^3 [7]: осаду 170, завислих 4,4, азоту амонійного 2,5, хлоридів 28, сульфатів 22. Відомо також, що для біологічного і хімічного очищення технологічних стоків відмочувально зольних процесів необхідно витратити 60 % кисню від загального споживання шкіряним виробництвом [8]. Отже, нагальною проблемою шкіряного виробництва є суттєве скорочення витрат хімічних реагентів, їх ефективне використання при формуванні золеного напівфабрикату у виробництві шкір широкого асортименту. У зв'язку з цим необхідно проведення фізико-хімічного аналізу відмочувально-зольних процесів для підвищення їх ефективності при розробленні нових технологій у виробництві еластичних шкір для верху взуття.

Формулювання цілей статті

Метою роботи є фізико-хімічний аналіз технологічних і екологічних особливостей відмочувально-зольних процесів оброблення шкіряної сировини і розроблення ресурсоощадної екологічно орієнтованої технології виробництва еластичних шкір.

Виклад основного матеріалу

Багатокомпонентна технологія відмочування-зоління у виробництві шкір передбачає використання мокросоленої сировини, води природної ГОСТ ISO 5667-11-2013, соди кальцинованої технічної за ДСТУ - UA-2019-02-28-002251-а, сульфіду- і гідросульфіду натрію відповідно ГОСТ 596-89 і ТУ 2153-541-05763441-2012, гідроксиду кальцію ВП-К-Г ДСТУ Б В.2.7.-90:2011. Як сировина у роботі обробляються шкури великої рогатої худоби (ВРХ) – бичина легка мокросоленого консервування масою 19–21 кг, яка за якістю має відповідати ДСТУ 3662-97.

Екологічність відмочувально-зольних технологій визначається за комплексом фізико-хімічних показників відпрацьованої суспензії за методиками [9]. Зокрема, відпрацьовані суспензії характеризуються масою атомарного кисню, необхідного для окиснення органічних речовин в анаеробних умовах при pH 6,5–8,5 протягом 5 діб – біологічне споживання кисню (БСК-5) і кисню витраченого для окиснення органічних і неорганічних відновників у кислому середовищі – хімічне споживання кисню (ХСП). Водночас визначається окиснюваність – за способом Кюбеля, хлориди – аргентометричним методом та завислі речовини – ваговим методом.

Колоїдно-хімічні й структурні властивості золеного напівфабрикату визначались за набуханням голини, витопленням желатину та стійкістю колагенових волокон до дії ферментів. При цьому відносне збільшення товщини золеної голини після промивання щодо товщини відмоченої сировини вимірювали за допомогою товщиноміру індикаторного типу з ціною поділок 0,01 мм за методикою [10]. Кількість витопленого желатину з напівфабрикату встановлюється за температури (65±0,1) ºС протягом 1,5 год на фотоелектрокалориметрі «ФЭК-56М» по калібрувальному графіку «Оптична щільність розчину желатину – відсоток сухого залишку» при довжині хвилі 520 нм і еталоні – дистильована вода. Для витоплення желатину використовуються знезолені зразки з огузкової ділянки промиті протягом 24 год проточною водою. Ферментно-термічна стійкість золеного напівфабрикату – тривалістю розчинення колагенових зрізів дерми огузкової частини товщиною 30 мкм у водному розчині панкреатину. Пористість зразків колагенового напівфабрикату на різних стадіях його оброблення встановлювали після спиртово-ефірного його зневоднення і кондиціювання при 20 ± 2 °С та відносній вологості повітря 65 ± 5 % за відношенням об'ємів абсорбованого гасу і зразка. Гідротермічна стійкість сировини і напівфабрикату – за початковим скороченням довжини зразка при нагріванні у воді зі швидкістю 2–3 ºС/хв; границя міцності та видовження шкіри при напруженні 9,81 МПа – на розривній машині РТ-250М, пояс А при швидкості деформування 80 мм/хв за методиками [9]. Вихід площі отриманої продукції визначається за відношенням площі шкіри після сушильно-зволожувальних процесів і операцій до площі відмоченої сировини.

Розроблена технологія відмочування-зоління виконується за стабільної температури 27–29 ºС в умовах приватного АТ «Чинбар» м. Київ (Україна) за схемою (рис. 1). Процеси проводяться у барабані Вулкан об'ємом 21,0 м^3 фірми Olcina (Іспанія). При відмочування сировини швидкість обертання барабана 3–4 хв$^{-1}$ протягом 50 % загального часу з періодичністю 0,5 год обертання і спокою. Відмочувально-зольні процеси виконуються при змінному співвідношенні технологічний розчин / напівфабрикат – рідинний коефіцієнт (РК). При відмочуванні використовується сода кальцинована з витратою 0,5 % маси мокросоленої сировини. Цей процес завершується подвійним її промиванням відмоченої сировини.

Для зоління використовується, % від маси сировини: гідросульфід натрію – 0,6, сульфід натрію – 0,6, гідроксид кальцію – 1,0. Відпрацьований технологічний розчин має pH 11,5–12,0 і щільність 1,020–1,035 г/см^3. Голина після зоління промивається і з неї на міздрильній машині видаляється підшкірна клітковина. Потім отриманий напівфабрикат розділяється на двоїльно-стрічковій машині на два шари з необхідною товщиною лицьового шару. Подальші процеси і операції виготовлення шкіри виконуються за діючою технологією [11]. Особливості діючої технології, яка на стадії відмочування-зоління реалізується за температури 20–22 ºС, наведені в таблиці 1.

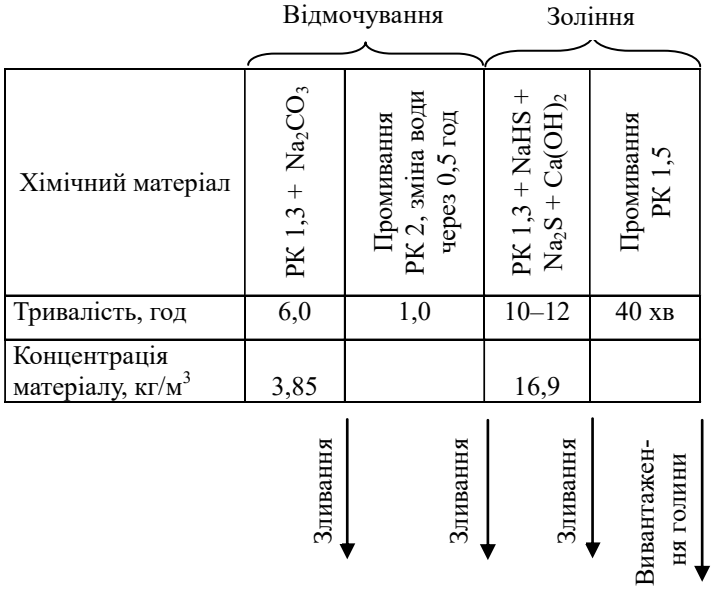

Рис. 1. Схема відмочувано-зольних процесів шкіряної сировини за ресурсоощадною технологією

Таблиця 1

Технологічні особливості досліджуваних відмочувально-зольних процесів шкіряної сировини

Показник	Технологія	
	розроблена	діюча
Матеріаловитрати, кг/т,	58,5	129,3
Витрати води, м^3/т	8,6	11,5
Тривалість загальна, год	19,0	44,5
Вміст у відпрацьованому розчині, г/дм^3:		
сульфіду натрію	2,75	8,0
гідроксиду кальцію	3,6	16,0
Споживання електричної енергії, кВт/т	22,7	38,3

З наведеної таблиці видно, що розроблена технологія відмочування-зоління характеризується значним скороченням матеріаловитрат, у тому числі екологічно небезпечного сульфіду натрію.

Колоїдно-хімічні властивості відпрацьованих відмочувально-зольних суспензій після оброблення шкіряної сировини наведені в таблиці 2. Отримані дані свідчать про суттєво більший вміст у відпрацьованих розчинах неорганічних речовин.

Діюча технологія відмочувально-зольних процесів оброблення шкіряної сировини виконувалась з використанням того ж технологічного обладнання і режиму його обертання, промиванням сировини перед відмочуванням зі зміною води через 0,5 год і додаванням 0,3 % соди кальцинованої від маси сировини у другу промивну воду за РК 1,5. Відмочування виконується за РК 1,5 з додаванням 1,6 % соди кальцинованої. Для зоління витрачається, % маси сировини: сульфід натрію у два прийоми по 1,5 з інтервалом 1 год, гідроксид кальцію – 4,2 [11]. Отримані дані свідчать також про дещо більший вміст хлоридів у відпрацьованих розчинах (таблиця 2).

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості відпрацьованих технологічних суспензій оброблення шкіряної сировини

Показник	Разом на 1 т сировини	Технологічний процес		
		відмочування	зоління	знезолювання-м'якшення
БСК-5, кг	57,0 / 74,0	7,0 / 9,0	49,5 / 62,5	1,5 / 2,5
ХСК, кг	139,0 / 168,0	30,0 / 33,0	105,0 / 119,0	4,0 / 6,0
Окиснюваність, кг	77,0 / 98,0	12,0 / 17,0	65,0 / 81,0	–
Завислі речовини, кг	82,0 / 96,0	7,0 / 8,0	72,0 / 83,0	3,0 / 5,0
Хлориди, кг	172,0 / 179,0	150,0 / 150,0	–	22,0 / 29,0

Примітка. Значення показників розробленої і діючої технологій наведені відповідно у чисельнику і знаменнику.

Отримані результати проведеного дослідження свідчать про те, що розроблена технологія відмочування-зоління шкіряної сировини характеризується зменшеною витратою сульфідів у 2,4 рази, гідроксиду кальцію у 8 раз при менших затратах електричної енергії у 1,7 рази та скороченні загальної тривалості оброблення у 2,3 рази. При цьому зменшуються загальні витрати хімічних реагентів у 2,2 рази і

води на 2,9 $м^3$/т сировини. Водночас відпрацьовані розчини розробленої технології мають менший вміст екологічно небезпечних сульфідів і гідроксиду кальцію відповідно у 2,9 і 4,2 рази порівняно з діючою технологією. Про це свідчать витрати кисню для знешкодження екологічно небезпечних невикористаних хімічних реагентів.

Отже, за комплексом еколого-технологічних показників розроблена технологія відмочувально-зольних процесів відзначається маловідходністю, може бути віднесена до енергоощадних, має суттєві переваги перед діючою технологією при виготовленні еластичних шкір для верху взуття.

Результати визначення технологічних і фізико-хімічних властивостей отриманого напівфабрикату і еластичного шкіряного матеріалу для верху взуття наведені в таблиці 3. Наведені дані свідчать про те, що за комплексом структурно-чутливих показників золений напівфабрикат, отриманий за розробленою технологією, характеризується дещо вищою стабільністю структури порівняно з діючою технологією. Про це свідчать менші величини набухання і витоплення желатину, більша стійкість до дії ферментів у першому випадку. Адекватно цьому отримані еластичні шкіри характеризуються вищою міцністю, відсутністю дефекту пухлинуватих пашин і пухлинуватості. Помірне набухання золеного напівфабрикату забезпечує формування готової шкіри з більшим виходом площі на 3,9 % і, відповідно, більш ефективним використанням шкіряної сировини.

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості золеного напівфабрикату і шкіри для верху взуття

Показник	Технологія	
	розроблена	діюча
Набухання голини, %	21,0	26,0
Витоплення желатину, % сухого залишку	9,0	12,0
Ферментно-термічна стійкість, хв	55,0	52,0
Пористість, %, сировини	44,0	44,0
– голини	52,0	50,0
– шкіри	54,0	53,0
Гідротермічна стійкість, ºС, сировини	65,0	65,0
– необеззоленої голини	56,0	54,0
Границя міцності шкіри, МПа	23,0	21,5
Шкіри з пухлинуватими пашинами і пухлинуватістю, %	–	18
Вихід площі шкіри, %	92,5	89,0

Отже, розроблена технологія відмочування-зоління виготовлення еластичних шкір для верху взуття може вважатись більш екологічно безпечною за меншим вмістом екологічно небезпечних реагентів у відпрацьованих розчинах і енергоощадною за скороченням тривалості оброблення сировини. При цьому забезпечується формування еластичного шкіряного матеріалу для верху взуття.

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

Досліджено фізико-хімічні особливості відмочувально-зольних процесів оброблення шкіряної сировини при виготовленні еластичних шкір для верху взуття за діючою і розробленою ресурсоощадною технологіями. Розроблена технологія завдяки підвищенню температури процесу забезпечує ефективніше використання хімічних реагентів, зменшення концентрацій екологічно небезпечних реагентів, тривалості процесу та енерговитрат на виробництво одиниці продукції. Зокрема, загальні витрати хімічних реагентів зменшуються у 2,2 рази, а у відпрацьованих технологічних розчинах концентрація сульфіду натрію і гідроксиду кальцію – відповідно у 2,9 і 4,4 рази при скороченні тривалості технологічного процесу у 2,3 рази. Разом з тим розроблена ресурсоощадна екологічно орієнтована технологія характеризується зменшенням біологічного і хімічного споживання кисню для деструкції органічних і неорганічних речовин у відпрацьованому відмочувально-зольному розчині після оброблення 1 т сировини відповідно на 30,0 і 21,0 %. Розроблена ресурсоощадна технологія відмочувально-зольних процесів забезпечує отримання шкіряного матеріалу із збільшеним виходом площі на 3,9 %, дещо більшою його розривною міцністю порівняно з діючою технологією, який відповідає вимогам ДСТУ 3115-95 «Шкіра для швейних виробів. Загальні технічні умови».

Перспективи подальших досліджень

Отримані результати при розробленні екологічно орієнтованої ресурсоощадної технології відмочувально-зольних процесів виробництва шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби можуть бути ефективно використані при розробленні нових інноваційних технологій виготовлення шкіряних матеріалів широкого асортименту з інших видів сировини.

Література

1. Katie H. Sizeland, Richard L. Edmonds, Melissa M. Basil-Jones, Nigel Kirby, Adrian Hawley, Stephen Mudie, and Richard G. Haverkamp. Changes to Collagen Structure during Leather Processing. J. Agric. Food Chem. 2015. 63. P. 2499−2505.

2. Саблій Л. А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод : монографія / Л. А. Саблій. − Рівне : НУВГП, 2013. − 291 с.

3. Павлова М. С. Основы экологического анализа технологии кожевенного производства / М. С. Павлова // Экологический вестник. – 1995. – № 2. – С. 1–8.

4. Павлова М. С. Экологический аспект химической технологии кожи / Павлова М. С. – Москва : Моск. госуд. академ. легкой пром., 1997. – 191 с.

5. Pawłowa M. Ekologiczne aspekty przetwórstwa skóry i odpadów skórzanych. Radom: IteE, 1995. 76 s.

6. Маликов А. С. Технология комплексной очистки сточных вод от процессов переработки шкур КРС в полуфабрикат Wet-blue / А. С. Маликов, А. А. Рязанцев, М. А. Гольдфингер // Тезы докл. Междунар. конф. «Экол. проблемы кожев. пр-ва и пути их решения», (Москва, 15–16 декабря 2004 г.). – Москва : ФГУП ЦНИИ кожев.-обув. пром., 2004. – С. 28–30.

7. Салтыкова В. С. Очистка сточных вод кожевенного завода / В. С. Салтыкова, В. И. Александров, Л. Т. Бахшиева // Тезы докл. Междунар. конф. «Экол. проблемы кожев. пр-ва и пути их решения» (Москва, 15–16 декабря 2004 г.). – Москва : ФГУП ЦНИИ кожев.-обув. пром., 2004. – С. 18–19.

8. Чурсин В. И. Экология кожевенного производства / В. И. Чурсин // Тезы докл. Междунар. конф. «Экол. проблемы кожев. пр-ва и пути их решения», (Москва, 15–16 декабря 2004 г.). – Москва : ФГУП ЦНИИ кожев.-обув. пром., 2004. – С. 3–4.

9. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра / А. Г. Данилкович. – Київ : Фенікс, 2006. – 340 с.

10. Кутянин Г. И. Исследование физико-механических свойств кожи / Г. И. Кутянин. – Москва: Гизлегпром, 1956. – 196 с.

11. Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкур великої рогатої худоби та кінських. – Київ : АТ Чинбар, 2003. – 64 с.

References

1. Katie H. Sizeland, Richard L. Edmonds, Melissa M. Basil-Jones, Nigel Kirby, Adrian Hawley, Stephen Mudie, and Richard G. Haverkamp. Changes to Collagen Structure during Leather Processing. J. Agric. Food Chem. 2015. 63. R. 2499−2505.

2. Sablii L. A. Fizyko-khimichne ta biolohichne ochyshchennia vysokokontsentrovanykh stichnykh vod : monohrafiia / L. A. Sablii. − Rivne : NUVHP, 2013. − 291 s.

3. Pavlova M. S. Osnovy jekologicheskogo analiza tehnologii kozhevennogo proizvodstva / M. S. Pavlova // Jekologicheskij vestnik. – 1995. – № 2. – S. 1–8.

4. Pavlova M. S. Jekologicheskij aspekt himicheskoj tehnologii kozhi / Pavlova M. S. – Moskva : Mosk. gosud. akadem. legkoj prom., 1997. – 191 s.

5. Pawłowa M. Ekologiczne aspekty przetwórstwa skóry i odpadów skórzanych. Radom: IteE, 1995. 76 s.

6. Malikov A. S. Tehnologija kompleksnoj ochistki stochnyh vod ot processov pererabotki shkur KRS v polufabrikat Wet-blue / A. S. Malikov, A. A. Rjazancev, M. A. Gol'dfinger // Tezy dokl. Mezhdunar. konf. «Jekol. problemy kozhev. pr-va i puti ih reshenija», (Moskva, 15–16 dekabrja 2004 g.). – Moskva : FGUP CNII kozhev.-obuv. prom., 2004. – S. 28–30.

7. Saltykova V. S. Ochistka stochnyh vod kozhevennogo zavoda / V. S. Saltykova, V. I. Aleksandrov, L. T. Bahshieva // Tezy dokl. Mezhdunar. konf. «Jekol. problemy kozhev. pr-va i puti ih reshenija» (Moskva, 15–16 dekabrja 2004 g.). – Moskva : FGUP CNII kozhev.-obuv. prom., 2004. – S. 18–19.

8. Chursin V. I. Jekologija kozhevennogo proizvodstva / V. I. Chursin // Tezy dokl. Mezhdunar. konf. «Jekol. problemy kozhev. pr-va i puti ih reshenija», (Moskva, 15–16 dekabrja 2004 g.). – Moskva : FGUP CNII kozhev.-obuv. prom., 2004. – S. 3–4.

9. Danylkovych A. H. Praktykum z khimii i tekhnolohii shkiry ta khutra / A. H. Danylkovych. – Kyiv : Feniks, 2006. – 340 s.

10. Kutjanin G. I. Issledovanie fiziko-mehanicheskih svojstv kozhi / G. I. Kutjanin. – Moskva: Gizlegprom, 1956. – 196 s.

11. Tekhnolohichna metodyka vyrobnytstva shkir riznomanitnoho asortymentu dlia verkhu vzuttia i pidkladky vzuttia, halantereinykh vyrobiv iz shkur velykoi rohatoi khudoby ta kinskykh. – Kyiv : AT Chynbar, 2003. – 64 s.

Рецензія/Peer review : 26.07.2022 р. Надрукована/Printed :02.08.2022 р.