

УДК 675.81.02

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ДЕХРОМУВАННЯ
КОЛАГЕНВМІСНИХ ВІДХОДІВ**

Ю. В. БОРИСЕНКО, В. І. ЛІЩУК, А. Г. ДАНИЛКОВИЧ

Київський національний університет технологій та дизайну

Методом математичного моделювання процесу дехромовання колагенвмісних відходів встановлено, що концентрації солей та гідроксиду амонію системи $CO_2 + NH_4OH$ у дехромуючому розчині та час колагензберігаючого дехромовання суттєво впливають на якість дехромовання – кількість залишкового вмісту Cr_2O_3 у відходах шкіри. Визначено оптимальні концентрації солей та гідроксиду амонію у дехромуючому розчині

Еколого-орієнтований розвиток підприємств шкіряної і хутрової промисловості, який передбачає скорочення негативного впливу вторинної сировини на навколишнє природне середовище, має здійснюватись на основі ефективного використання ресурсо-виробничого потенціалу на засадах впровадження інноваційних ресурсозберігаючих, безвідходних технологій, екологічнобезпечної організації виробничих процесів [1]. Переробка колагенвмісних відходів хромового дублення (відходів спилку, хромової стружки, пилу після шліфування напівфабрикату, клаптів, обрізі готової шкіри), які по суті є вторинною сировиною, ускладнюється, головним чином, наявністю в ній екологічно шкідливих сполук хрому (III), які під впливом природних факторів перетворюються на ще більш токсичні сполуки хрому (VI), що забруднюють ґрунтові води [2]. В зв'язку з цим при використанні вторинної шкіряної сировини необхідно вилучати сполуки хрому з неї для одержання клею, кормових добавок, білкового добрива, гідролізатів та інших цінних продуктів. В цьому відношенні розроблений нами спосіб [3], можна розглядати як ефективний спосіб звільнення вторинної сировини від сполук хрому. Спосіб передбачає дехромовання вторинної шкіряної сировини обробкою її гідроксидом амонію концентрацією 2,0–3,5 М протягом 35–40 годин при пропусканні вуглекислого газу зі швидкістю 1–3 мл/с на кожні 100 мл розчину луку та промивку. Під час пропускання вуглекислого газу через розчин гідроксиду амонію реакційна суміш розігрівається до 30–40 °С і утворюються такі солі: амонійна сіль карбамінової кислоти (карбамат амонію) [4], а також карбонат і гідрогенкарбонат амонію.

Постановка завдання

За результатами попередніх експериментальних досліджень нами було встановлено, що на зменшення залишкового вмісту оксиду хрому (III) у вторинній шкіряній сировині найбільш впливають концентрації гідроксиду амонію та суміші солей (карбамату, карбонату та гідрогенкарбонату амонію) у дехромуючому розчині та тривалість дехромовання [3, 4], тому метою дослідження є мінімізація витрат хімічних матеріалів у розробленому процесі з використанням методу математичного моделювання [5]. Відповідно до поставленої мети, факторами, що впливають на пошук раціонального режиму процесу дехромовання вторинної шкіряної сировини, були обрані:

X_1 – концентрація суміші солей у дехромуючому розчині, утвореному при пропусканні вуглекислого газу через розчин гідроксиду амонію, М;

X_2 – концентрація гідроксиду амонію у дехромуючому розчині, М;

X_3 – тривалість дехромовання, години.

Вихідним параметром слугував залишковий вміст оксиду хрому (III) в дехромованій сировині – y , %.

Об’єкт та методи дослідження

Об’єктом дослідження є процес колагензберігаючого дехромовання вторинної шкіряної сировини.

Для подальшого дослідження процесу дехромовання вторинної шкіряної сировини по залишковому вмісту оксиду хрому (III) використано математичну модель другого порядку:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2, \quad (1)$$

де b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – вибіркові коефіцієнти регресії.

Для отримання моделі (1) рекомендовано використати ротатабельний плани Бокса-Хантера [6, 7]. При цьому буде одержана математична модель об’єкту досліджень, за якою є можливість встановити оптимальну ділянку ведення процесу дехромовання вторинної шкіряної сировини, якщо побудувати діаграму ліній рівного виходу.

Коефіцієнти моделі визначались за формулою [6]:

$$B = (F^T F)^{-1} F^T Y, \quad (2)$$

де B – вектор шуканих коефіцієнтів моделі; F – матриця експериментальних даних X ;

F^T – транспонована матриця експериментальних даних X ; $F^T F$ – інформаційна матриця Фішера;

$(F^T F)^{-1}$ – дисперсійна матриця (матриця обернена до інформаційної); Y – колонка значень залежної змінної.

Перевірка значущості кожного з коефіцієнтів виконувалась за відношенням:

$$t_{b_j} = \frac{|b_j|}{s_{b_j}} > t_{\delta \alpha \alpha \epsilon} q\% ; f_{\alpha \hat{\epsilon} \bar{m}} . \quad (3)$$

В формулі (3) похибка знаходження коефіцієнтів s_{b_j} розраховується за формулою:

$$s_{b_j} = \sqrt{s^2_{b_j}} = \sqrt{d_{jj} s_{\alpha \hat{\epsilon} \bar{m}}^2} ,$$

де $s^2_{b_j}$ – дисперсія знаходження коефіцієнта b_j ; d_{jj} – відповідний діагональний елемент

дисперсійної матриці D ; $s_{експ}^2$ – дисперсія відтворюваності експерименту [6].

Перевірка адекватності математичної моделі (1) реальному процесу здійснюється порівнянням дисперсій адекватності $s_{\alpha \hat{\alpha}}^2$ й експерименту $s_{\alpha \hat{\epsilon} \bar{m}}^2$ за критерієм Фішера [5]:

$$F_{\delta} = \frac{S_{\alpha \hat{\alpha}}^2}{S_{\alpha \hat{\epsilon} \bar{m}}^2} J_{F_{\delta \alpha \hat{\alpha} \hat{\epsilon}}} [q; f_{\alpha \hat{\alpha}}; f_{\alpha \hat{\epsilon} \bar{m}}] , \quad (4)$$

де F_{δ} і $F_{\delta \alpha \hat{\alpha} \hat{\epsilon}}$ – розрахункове і табличне значення критерію Фішера, q – рівень значущості,

$f_{\alpha \hat{\alpha}}$ і $f_{\alpha \hat{\epsilon} \bar{m}}$ – числа степенів вільності дисперсій адекватності та експерименту.

При цьому була використана програма на мові програмування *Qbasic*.

Ділянку експерименту вибрано так, щоб фактори суттєво впливали на значення вихідного параметру, а також, щоб останній мав практичний інтерес [5]. При цьому вона визначається центром плану та інтервалами варіювання факторів наведеними у табл. 1.

Таблиця 1. Параметри, що визначають ділянку експерименту

Параметр	Значення фактору		
	\bar{O}_1	\bar{O}_2	\bar{O}_3
Нульовий рівень	1,50	2,75	35,0
Інтервал варіювання	0,50	0,75	5,0

Лінійний зв'язок між планами в кодованих x_i і натуральних X_i значеннях факторів проводиться за формулами:

$$\tilde{o}_1 = \frac{\bar{O}_1 - 1,5}{0,5}; \quad \tilde{o}_2 = \frac{\bar{O}_2 - 2,75}{0,75}; \quad \tilde{o}_3 = \frac{\bar{O}_3 - 35}{5}, \quad (5)$$

В табл. 2 наведено плани в кодованому і натуральному виді та результати експерименту дехромовання шкіряних відходів.

Таблиця 2. План експерименту та результати дослідження

Експериментальна точка	Матриця планування			Робоча матриця			y
	x_1	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3	
1	+	+	+	2,00	3,50	40,0	0,01
2	+	+	-	2,00	3,50	30,0	0,03
3	+	-	+	2,00	2,00	40,0	0,18
4	+	-	-	2,00	2,00	30,0	0,35
5	-	+	+	1,00	3,50	40,0	0,06
6	-	+	-	1,00	3,50	30,0	0,08
7	-	-	+	1,00	2,00	40,0	0,45
8	-	-	-	1,00	2,00	30,0	0,61
9	1,682	0	0	2,34	2,75	35,0	0,01
10	-1,682	0	0	0,66	2,75	35,0	0,19
11	0	1,682	0	1,50	4,01	35,0	0,00
12	0	-1,682	0	1,50	1,49	35,0	0,72
13	0	0	1,682	1,50	2,75	43,4	0,01
14	0	0	-1,682	1,50	2,75	26,6	0,26
15	0	0	0	1,50	2,75	35,0	0,00
16	0	0	0	1,50	2,75	35,0	0,01
17	0	0	0	1,50	2,75	35,0	0,01
18	0	0	0	1,50	2,75	35,0	0,02
19	0	0	0	1,5	2,75	35,0	0,01
20	0	0	0	1,5	2,75	35,0	0,00

Результати та їх обговорення

Після комп'ютерних розрахунків отримали модель:

$$\begin{aligned} \beta = & 0,00796553 - 0,0682971\tilde{\alpha}_1 - 0,19191\tilde{\alpha}_2 - 0,0578793\tilde{\alpha}_3 + 0,005375\tilde{\alpha}_1\tilde{\alpha}_2 - 0,00125\tilde{\alpha}_1\tilde{\alpha}_3 + \\ & + 0,03625\tilde{\alpha}_2\tilde{\alpha}_3 + 0,0348129\tilde{\alpha}_1^2 + 0,126737\tilde{\alpha}_2^2 + 0,047187\tilde{\alpha}_3^2, \end{aligned} \quad (6)$$

яка є адекватною експериментальним даним (табл. 2).

Для оцінки впливу кожного фактора x_i на y будують для кожного з них вирізки з моделі (1) у виді:

$$w_i = \frac{\partial y}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^k b_{ij} x_j \frac{\partial w_i}{\partial x_j} + b_{ii} x_i^2 \quad (i = 1, 2, \dots, k; j \neq i), \quad (7)$$

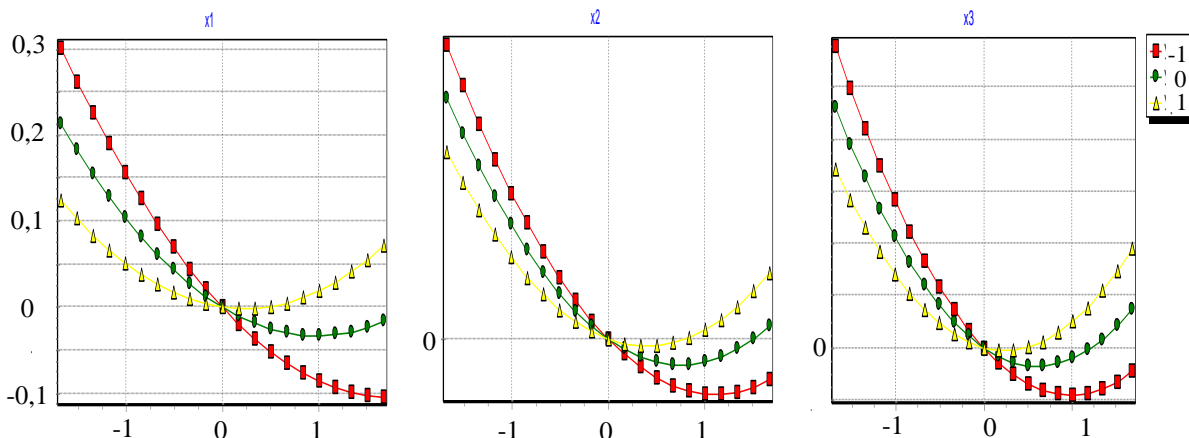
де w_i – зміна параметра y за рахунок фактора x_i , вплив якого оцінюємо; x_j ($j = 1, \dots, k; j \neq i$) – інші фактори, які сумісно з x_i впливають на y .

Використовуючи відповідну модель (7), значення кожного з факторів x_i по одному змінюють в інтервалі $[-1,68; 1,68]$ з кроком, наприклад 0,2, а всі інші x_j фіксувались по черзі на рівнях $-1, 0, +1$ і будують 3 залежності $w_i = f(x_i)$ (7) для кожного фактору x_i (рис. 1).

Для аналізу процесу дехромовання шкіряної сировини необхідно зменшувати вміст оксиду хрому (III) за рахунок факторів x_i . Аналіз наведеної інформації на рис. 1 показує, що:

- збільшення витрати суміші солей у дехромуючому розчині x_1 призводить до зниження вмісту

Рис. 1. Вихідні дані для оцінки впливу факторів x_1, x_2 і x_3 на y



Cr_2O_3 . Максимальне зниження досягається при фіксуванні факторів x_2 і x_3 на рівні -1 . Оптимальна дія цього фактору досягається в позитивній частині ділянки експерименту.

– фактори x_2 і x_3 впливають на вихідну змінну подібним чином. Однак, для них спостерігається перегин кривої в позитивній ділянці експерименту, який знаходиться в наближенні до оптимальної ділянки за відповідним фактором.

Отже, оптимальне ведення процесу найімовірніше буде досягатися при значеннях досліджуваних факторів, що знаходяться в позитивній частині ділянки експерименту.

За отриманою моделлю будемо діаграму ізоліній рівного виходу (рис. 2) при фіксуванні фактору x_3 на оптимальному кодованому рівні 0,39. З рис. 2 видно, що отримана ділянка розташовується в широких межах значень факторів. При мінімальному значенні $x_1 = -1,13$ значення x_2 і y відповідно дорівнюють 0,92 і 0,0021, а при мінімальному значенні $x_2 = -0,28$ значення x_1 і y відповідно дорівнюють 1,2 і 0,0012.

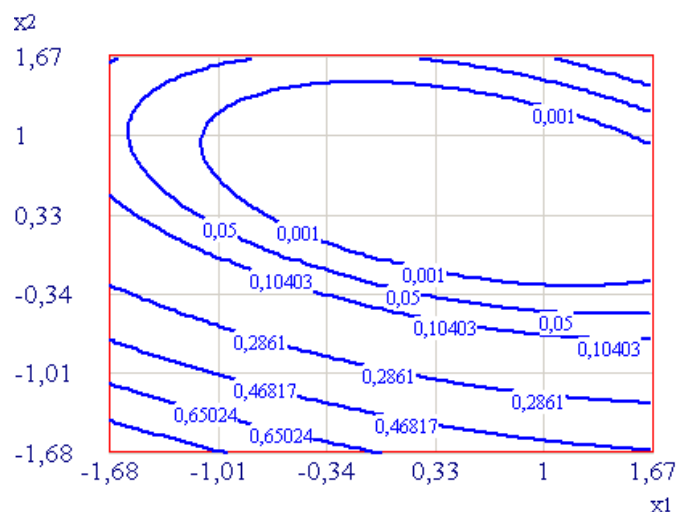


Рис. 2. Оптимальна ділянка процесу дехромовування вторинної шкіряної сировини

В дійсних значеннях ці дві компромісні точки мають величини (0,935 М; 3,44 М) з $y = 0,0021$ %; і (2,1 М; 2,54 М) з $y = 0,0012$ %. Подальше зменшення вмісту оксиду хрому (III) у вторинній шкіряній сировині зафіксувати неможливо через обмежену точність визначення. Зміщуючись в центр еліпсу при $y = 0,001$ концентрація оксиду хрому (III) у вторинній шкіряній сировині повинна зменшуватись, однак цього зафіксувати не можна.

Висновки

Досліджено процес дехромовування вторинної шкіряної сировини з використанням ротатабельного плану другого порядку. Показано, що концентрації гідроксиду амонію і суміші солей (карбамату, гідрогенкарбонату, карбонату амонію), що утворюються в дехромуючій системі $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ та тривалість дехромовування суттєво впливають на залишкову концентрацію оксиду хрому (III) у вторинній сировині. Для одержання мінімального вмісту оксиду хрому у шкіряній сировині концентрації вказаних солей та гідроксиду амонію у дехромуючому розчині складає 1,52 М і 2,99 М відповідно при залишковому вмісті оксиду хрому (III) в шкіряній сировині 0,001 %.

ЛІТЕРАТУРА

1. Данилкович А. Г. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : [навч. посібник] / А.Г. Данилкович, В.І. Ліщук. – [2-ге вид., перероб. і допов.]. –К.: Фенікс, –2006. –310, [2] с.
2. Луцик Р.В. Рекомендації по створенню екологічно безпечних умов виробництва підприємств легкої та текстильної промисловості України у басейні р. Дніпро / Р.В. Луцик, О.Л. Онуфрієнко. – К.: ТОВ «Графіка». –29 с.

3. Пат. 34194 А України, МКИ 6 С 09 Н 1/04. Спосіб роздублювання шкіряних відходів / Голубєв А.В., Борисенко Ю.В., Голуб О.А. (Україна) ; КНУТД. – № 99063275 ; заявл. 14.06.99; опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1.
4. Борисенко Ю.В. Роздублювання колагенвміщуючих відходів хромового дублення амонійною сіллю карбамінової кислоти / В. Ю. Борисенко, В. А. Голубєв // Вісник Державної академії легкої промисловості України. – 1999. – № 2. – С. 167–169.
5. Ліщук В. І. Використання багатокритеріальної оптимізації для визначення оптимальної ділянки процесу зоління / В.І. Ліщук, Т. Г. Войцеховська, А.Г. Данилкович // Легка промисловість. – 2007. – №1. – С. 37–39.
6. Данилкович А.Г. Основи наукових досліджень у вищому навчальному закладі : навч. посібник / Данилкович А.Г. – К.: Фенікс, –2010. – 294, [2] с.
7. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров . – М.: Выс. школа. – 1985. – 328 с.
8. Борисенко Ю.В. Розробка механізму колагензберігаючого дехромовання продуктів переробки шкіри / Ю.В. Борисенко, А.В. Голубєв // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2005. – № 4. – С. 46–49.