

Т. О. КОЛЕСНИК, О. А. АНДРЕЄВА
Київський національний університет технологій та дизайну

ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ПІДГОТОВЧИХ ПРОЦЕСІВ У ВИРОБНИЦТВІ ПЕРГАМЕНТУ

Метою роботи було визначити раціональні параметри відмочувально-зольних процесів у виробництві шкіряного пергаменту з використанням сучасних матеріалів – протеолітичного ферментного препарату для відмочування та природного мінералу цеоліту для зоління для виключення шкідливого сульфід натрію та зменшення витрати гідроксиду кальцію.

Ключові слова: шкіряний пергамент, відмочувально-зольні процеси, параметри, показники.

T. KOLESNYK, O. ANDREYEVA
Kyiv National University of Technologies and Design

OPTIMIZATION OF PARAMETERS PREPARATORY PROCESS IN THE PRODUCTION OF PARCHMENT

In the conditions of fierce competition between leather producers in Europe, Ukrainian enterprises need to constantly update and expand their range in order to successfully sell their products. Predicting the properties of finished leather products is possible by improving existing and developing new technologies through the use of effective, environmentally friendly chemical materials that are able to provide functional, consumer and production and economic requirements for these products [1]. The correct choice of materials for leather processing is based not only on their compatibility with collagen and other chemicals used, but also on the rational use of material resources, as it determines the economic feasibility of development [2,3].

To further improve the technology of manufacturing leather parchment in the direction of improving the environmental imperative and product quality, the goal of this work is formulated - to determine the rational parameters of the preparatory processes when using an enzyme preparation during soaking and zeolite during ashing. The object of the study is the preparatory processes for the production of this type of leather, and the subject is the optimization of the parameters of soaking and cinderling by determining the consumption of the materials used. To obtain objective experimental data, we used chemical, physical and mechanical methods for analyzing natural leather. To determine the parameters of the soaking-ash processes, the method of a full factorial experiment of type 23 was used, which made it possible to minimize the number of experiments, build a mathematical model of the process, and choose the most optimal option. On the basis of the mathematical planning of the experiment, the rational costs of the enzyme preparation by, calcium hydroxide, zeolite (natural mineral of the Sokirnitsa deposit) for soaking-ash processes were established in order to improve the ecological state of the environment and product quality. We predict that the introduction of the new technology will also be economically feasible due to the increased yield of leather by area; and an increase in profits will contribute to an increase in the grade of finished products.

Keywords: leather parchment, soaking-ash processes, parameters, indicators.

Вступ

В умовах жорсткої конкуренції між виробниками шкір у Європі підприємствам України для успішної реалізації своєї продукції необхідно постійно оновлювати та розширювати її асортимент. Прогнозування властивостей готових шкіряних виробів можливо за рахунок удосконалення існуючих та розроблення нових технологій шляхом застосування ефективних, екологічно безпечних хімічних матеріалів, які здатні забезпечувати функціонально-споживчі та виробничо-економічні вимоги до цих виробів [1]. При цьому правильний вибір матеріалів для оброблення шкіри ґрунтується не лише на їх сумісності з колагеном та іншими застосованими хімічними реагентами, а й на раціональному використанні матеріальних ресурсів, оскільки визначає економічну доцільність розробки [2,3].

Шкіряний пергамент є унікальним наноструктурованим матеріалом, проте, питанням його виготовлення та дослідження приділяється дуже мало уваги. Аналіз літератури показав, що важливу роль у технологічному циклі виготовлення цього матеріалу займають підготовчі процеси, проведення яких за відомими технологіями [4-7] негативно впливає на навколишнє середовище через використання, насамперед, сульфід натрію найбільш загрозливого забруднювача промислових стоків шкідливими для гідробіотів сірковмісними сполуками, а також через утворення шламу гідроксиду кальцію.

У попередніх роботах [8,9] авторами розглянута можливість використання у підготовчих процесах виготовлення пергаменту екологічно безпечних матеріалів – протеолітичного ферментного препарату (фірма Огорон TFL, Італія) та цеоліту (природного мінералу Сокирницького родовища) з метою заміни сульфід натрію та зменшення витрати гідроксиду кальцію. Експериментально встановлено, що відмочування в присутності цього ферментного препарату з подальшим золінням з використанням гідроксиду кальцію в комбінації з цеолітом позитивно впливають на міцність шкіри, її вихід по об'єму та площі.

Для подальшого удосконалення технології виготовлення шкіряного пергаменту (у подальшому просто «пергаменту») у напрямку покращення екологічного імперативу та якості продукції сформульовано мету даної роботи визначити раціональні параметри підготовчих процесів у разі використання ферментного препарату при відмочуванні та цеоліту при золінні. За об'єкт дослідження обрано підготовчі процеси виробництва цього виду шкіри, за предмет оптимізацію параметрів відмочування та зоління шляхом визначення витрати застосованих матеріалів.

Експериментальна частина

Для отримання об'єктивних експериментальних даних у роботі використано хімічні та фізико-механічні аналітичні методи [10]. Для визначення параметрів відмочувально-зольних процесів застосували метод повного факторного експерименту типу 2^3 , що дозволило мінімально обмежити кількість дослідів, побудувати математичну модель процесу, обрати найбільш оптимальний варіант [11].

Після серії попередніх дослідів визначили такі найбільш важливі фактори як: X_1 – витрата ферментного препарату для процесу відмочування, %; X_2 та X_3 – відповідно витрата гідроксиду кальцію та цеоліту для процесу зоління, г/л, а також їх рівні варіювання (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристика плану експерименту

Рівні та інтервал варіювання	X_1 витрата ферментного препарату, %	X_2 витрата гідроксиду кальцію, %	X_3 витрата цеоліту, %
Основний рівень	0,5	10,0	2,5
Інтервал варіювання	0,3	5,0	1,0
Верхній рівень	0,8	15,0	3,5
Нижній рівень	0,2	5,0	1,5

Дослідження виконували в лабораторних умовах у скляних ємностях об'ємом 1 л на установці для збовтування, завдяки чому забезпечувалися необхідний температурний режим та перемішування (частота обертання 8-10 хв-1). У якості вихідної сировини використали овчину, при цьому для виключення впливу топографічних ділянок групи комплектували за методом асиметричної бахроми. Умови оброблення наведено у табл. 2-3.

Таблиця 2

Параметри відмочувально-зольних процесів

Процес	РК	Температура, °С	Витрата матеріалу, г/л	Тривалість, год	Примітка
Промивання	4	20-25	Вода	0,5	Постійне обертання
Відмочування	4	30-35	Таблиця 2	6,0	Те саме
Промивання	4	початкова 28-30 кінцева 20-25	Вода	0,5	-«-«-«-«-
Міздріння	-	-	-	-	-
Промивання	4	20-25	Вода	0,5	Постійне обертання
Зоління	4	25-26	Таблиця 2	18,0	Перемінний режим

За вихідні змінні (функції відгуку) обрали показники голини, які дають достатньо повне уявлення про ефективність відмочувально-зольних процесів: Y_1 температура зварювання, °С; Y_2 загальна деформація, %; Y_3 виплавлення желатину, %. Для статистичного оброблення одержаних даних й отримання математичної моделі процесів відмочування та зоління застосували критерії Стюдента t , який дозволяє встановити значущість коефіцієнтів рівняння регресії, Фішера F – виявляє адекватність /правомірність/ встановлених залежностей та Кохрена G – підтверджує відтворюваність результатів експерименту з використанням комп'ютерної програми MathCAD [11].

Таблиця 3

Витрата матеріалів

Група	Витрата, г/л				
	Відмочування		Зоління		
	фермент	Карбонат натрію	Гідроксид кальцію	цеоліт	Сульфід натрію
1	0,8	1,5	15,0	3,5	-
2	0,8	1,5	15,0	1,5	-
3	0,8	1,5	5,0	3,5	-
4	0,8	1,5	5,0	1,5	-
5	0,2	1,5	15,0	3,5	-
6	0,2	1,5	15,0	1,5	-
7	0,2	1,5	5,0	3,5	-
8	0,2	1,5	5,0	1,5	-

Результати дослідження

Ніяких ускладнень при проведенні відмочувально-зольних процесів не спостерігалось. Після оброблення результатів експерименту (табл. 4) отримали адекватні математичні рівняння регресії (1-3) в кодованих одиницях, які описують залежності найбільш вагомих показників готової шкіри від витрати основних матеріалів. При цьому коефіцієнти при незалежних змінних вказують на ступінь впливу факторів. Так, чим більше чисельна величина коефіцієнта, тим більший вплив чинить фактор. Якщо коефіцієнт має знак плюс, то зі збільшенням значення фактора параметр оптимізації збільшується, а якщо мінус, то зменшується. Величина коефіцієнта відповідає внеску даного фактора у величину параметра оптимізації при переході фактора з нульового рівня на верхній або нижній

Значення факторів і параметри оптимізації

Група	Значення факторів			Значення функцій відгуку								
				Температура зварювання, °C			Загальна деформація, %			Виплавлення желатину, %		
	X ₁	X ₂	X ₃	Y _{1u}	Y _{1n}	Y _{1u}	Y _{2u}	Y _{2n}	Y _{2u}	Y _{3u}	Y _{3n}	Y _{3u}
1	+1	+1	+1	54,0	54,5	54,3	69,4	69,1	69,3	9,9	9,9	9,9
2	+1	+1	-1	56,0	56,0	56,0	62,9	64,5	63,7	12,1	11,0	11,6
3	+1	-1	+1	64,0	63,0	63,5	43,8	44,0	43,9	7,9	7,7	7,8
4	+1	-1	-1	62,0	63,0	62,5	53,1	56,5	54,8	8,7	7,8	8,3
5	-1	+1	+1	61,5	61,0	61,3	64,0	63,8	63,9	10,0	9,6	9,8
6	-1	+1	-1	60,0	60,0	60,0	61,4	60,0	60,7	10,5	10,2	10,4
7	-1	-1	+1	63,0	62,5	62,8	56,3	62,0	59,2	8,3	9,6	8,9
8	-1	-1	-1	66,0	65,0	65,5	49,7	50,8	50,3	8,0	7,0	7,5

Температура зварювання

$$\hat{Y}_1 = 60,72 - 1,66X_1 - 2,84X_2 - 1,09X_1X_2 - 0,84X_1X_2X_3 \quad (1)$$

Критерій Фішера = 1,28 < F_{табл} = 3,69 (рівень значущості α = 0,05; число ступенів свободи у знаменнику f1 = 8; число ступенів свободи у числівнику f2 = 6), рівняння адекватне. Похибка досліду 0,68 %.

Критерій Кохрена = 0,27 < G_{табл} = 0,68 (рівень значущості α = 0,05; число ступенів свободи f1 = m - 1 = 1; число ступенів свободи f2 = N = 8), дисперсія відтворювана, похибка досліду 0,47 %.

Критерій Стюдента = 2,31, тоді t₀ = 354,74 > t_{табл}, значущий; t₁ = 9,68 > t_{табл}, значущий; t₂ = 16,61 > t_{табл}, значущий; t₃ = 1,64 < t_{табл}, незначущий; t₁₂ = 6,39 > t_{табл}, значущий; t₁₃ = 0,55 < t_{табл}, незначущий; t₂₃ = 0,91 < t_{табл}, незначущий; t₁₂₃ = 4,93 > t_{табл}, значущий. Похибка досліду 0,1 %.

Аналізуючи отримане рівняння 1, можна зробити висновок, що гідротермічна стійкість (тобто показник температури зварювання) знижується з підвищенням витрати ферментного препарату (X₁) та гідроксиду кальцію (X₂); при цьому внесок фактора «витрата гідроксиду кальцію» у даний параметр оптимізації майже вдвічі більший від внеска фактора «витрата ферментного препарату». Вплив витрати цеоліту на температуру зварювання не виявлений. Виявлено негативний взаємний вплив витрати ферментного препарату та гідроксиду кальцію (X₁X₂), а також всіх трьох факторів (X₁X₂X₃), проте, відсутній ефект взаємодії витрати ферментного препарату та витрати цеоліту (X₁X₃). Позитивний ефект взаємодії двох і трьох факторів може мати знак плюс, якщо від'ємні знаки будуть у одного з факторів у першому випадку або парного числа факторів (нуль або у будь-яких двох) у другому.

Загальна деформація

$$\hat{Y}_2 = 58,21 + 6,18X_3 + 2,38X_1X_2 - 2,18X_1X_3 + 2,77X_1X_2X_3 \quad (2)$$

Критерій Фішера = 2,22 < F_{табл} = 3,69 (рівень значущості α = 0,05; число ступенів свободи у знаменнику f1 = 8; число ступенів свободи у числівнику f2 = 6), рівняння адекватне. Похибка досліду 2,5 %.

Критерій Кохрена = 0,65 < G_{табл} = 0,68 (рівень значущості α = 0,05; число ступенів свободи f1 = m - 1 = 1; число ступенів свободи f2 = N = 8), дисперсія відтворювана, похибка досліду 6,2 %.

Критерій Стюдента = 2,31, тоді t₀ = 93,18 > t_{табл}, значущий; t₁ = 0,47 < t_{табл}, незначущий; t₂ = 9,89 > t_{табл}, значущий; t₃ = 1,35 < t_{табл}, незначущий; t₁₂ = 3,81 > t_{табл}, значущий; t₁₃ = 3,49 > t_{табл}, значущий; t₂₃ = 2,15 < t_{табл}, незначущий; t₁₂₃ = 4,43 > t_{табл}, значущий. Похибка 0,1 %.

Рівняння 2 показує те, що на загальну деформацію найбільший вплив має витрата природного мінералу (X₃): чим вона більше, тим більше значення даного параметра оптимізації. Інтерпретація ефектів взаємодії не така однозначна, як інтерпретація лінійного ефекту. Так, одна із значимих взаємодій – витрати ферментного препарату та витрати гідроксиду кальцію (X₁X₂) має позитивний знак. Це свідчить про те, що одночасне збільшення, як і одночасне зменшення, значень цих факторів призводить до збільшення параметра оптимізації (без урахування лінійних ефектів). Інша взаємодія витрати ферментного препарату та витрати цеоліту (X₁X₃) має від'ємний знак, тому її ефективність зростатиме у разі протилежних рівнів цих факторів. Оскільки у цьому рівнянні значущим виявився ефект взаємодії трьох факторів (X₁X₂X₃), то він може мати знак плюс, якщо від'ємні знаки будуть у парного числа факторів (нуль або будь-які два). Знак мінус буде, якщо непарне число чинників має знак мінус (всі три або будь-який один).

Виплавлення желатину

$$\hat{Y}_3 = 9,26 + 1,14X_2 \quad (3)$$

Критерій Фішера = 1,67 < F_{табл} = 3,69 (рівень значущості α = 0,05; число ступенів свободи у знаменнику f1 = 8; число ступенів свободи у числівнику f2 = 5), рівняння адекватне. Похибка досліду 0,79 %.

Критерій Кохрена = 0,34 < G_{табл} = 0,68 (рівень значущості α = 0,05; число ступенів свободи f1 = m - 1 = 1; число ступенів свободи f2 = N = 8), дисперсія відтворювана, похибка досліду 0,63 %.

Критерій Стьюдента = 2,31, тоді $tb_0 = 46,86 > t_{\text{табл}}$, значущий; $tb_1 = 0,57 < t_{\text{табл}}$, незначущий; $tb_2 = 5,76 > t_{\text{табл}}$, значущий; $tb_3 = 0,76 < t_{\text{табл}}$, незначущий; $tb_{12} = 1,08 < t_{\text{табл}}$, незначущий; $tb_{13} = 1,9 < t_{\text{табл}}$, незначущий; $tb_{23} = 2,02 < t_{\text{табл}}$, незначущий; $tb_{123} = 0,51 < t_{\text{табл}}$, незначущий. Похибка 0,1 %.

З рівняння 3 видно, що на виплавлення желатину впливає лише витрата гідроксиду кальцію (X_2): чим вона вище, тим вище даний показник.

Аналіз отриманих рівнянь (1–3) дозволяє зробити висновок, що на показники оптимізації параметрів відмочувально-зольних процесів в обраному факторному діапазоні всі фактори мають різний вплив. Отримана математична модель підготовчих процесів, свідчить про те, що дані значень критерію оптимізації знаходиться в межах досліджуваного факторного простору.

Крім оцінювання впливу умов підготовчих процесів на показники шкіряного напівфабрикату у вигляді голини, не менш важливим було з'ясування їх впливу на показники вичиненої шкіри (готового пергаменту). З цією метою для порівняння обробили ще одну, контрольну групу 9к за відомою технологією, що передбачає використання сульфиду натрію при відмочуванні та золінні при витраті 0,7 та 9,0 г/л відповідно; витрата гідроксиду кальцію при золінні 15 г/л. Після сушіння та оздоблення зразків пергаменту всіх груп виконали їх фізико-механічні випробування, одержані результати наведено у табл. 5. Остаточний вибір найбільш раціонального варіанту оброблення в межах проведеного експерименту здійснювали на підставі розрахунку узагальненої багатокритеріальної цільової функції $U_{\text{заг},g}$ [12] для показників готового пергаменту.

Таблиця 5

Фізико-механічні показники пергаменту

Група	Межа міцності при розтягу, 10 МПа	Відносне видовження при розриві, %	Температура зварювання, °С	Товщина, мм	$U_{\text{заг},g}$
1	4,8	37,0	64,0	0,86	0,059
2	6,0	34,0	60,5	0,66	0,083
3	6,7	37,0	66,0	0,72	0,036
4	4,0	36,0	64,0	0,74	0,078
5	5,9	29,0	63,5	0,52	0,098
6	6,8	40,5	62,0	0,72	0,056
7	6,3	40,0	65,0	0,70	0,041
8	6,9	29,0	68,0	0,56	0,083
9к	5,9	40,0	68,0	0,64	0,061

З табл. 5 видно, що найменші значення узагальненої багатокритеріальної цільової функції $U_{\text{заг},g} = 0,036-0,041$, тобто найбільш прийнятні умови відмочувально-зольних процесів виготовлення пергаменту з овчини у дослідних групах 3 та 7 при витраті ферментного препарату 0,8 та 0,2 г/л, гідроксиду кальцію – 5 г/л, а цеоліту 3,5 г/л.

Висновок

З метою удосконалення технології виготовлення шкіряного пергаменту у напрямку розширення асортименту хімічних матеріалів та готової продукції, підвищення рівня екологізації виробництва за допомогою методів математичного планування експерименту та багатокритеріальної оптимізації встановлено раціональні параметри підготовчих процесів: витрата протеолітичного ферментного препарату при відмочуванні 0,2-0,8 г/л, а гідроксиду кальцію та цеоліту при золінні відповідно 5,0 та 3,5 г/л.

Проводиться промислова апробація одержаних результатів.

Література

1. Горбачов А. А., Кернер С. М., Андрєєва О. А., Орлова О. Д. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : монографія. Київ : КНУТД, 2007. 190 с.
2. Курівчак Я. В., Охмат О. А., Горбачов А. А. Визначення оптимальних параметрів відмочувально-зольних процесів для усунення складчастості з поверхні шкур великої рогатої худоби. Вісник ХНУ. 2010. № 3 С. 125-129.
3. Лішук В. І., Войцеховська Т. Г., Данилкович А. Г. Використання багатокритеріальної оптимізації для визначення оптимальної ділянки процесу зоління. Легка промисловість, 2007. №1. С. 37-39.
4. Коль Луи. Квасцовое и замшевое дубление / под ред. И. Г. Манохина. Москва : ОНТИ, 1932. 38 с.
5. А. с. 704990 СССР, МКИЗ С14С 13/00. Способ получения писчего пергамента из шкур / А. М. Игнатов, Л. А. Шлякова, В. Т. Сарычева, М. М. Дорофеев (СССР). – № 2471699/28-12; заявл. 29.03.77; опубл. 25.12.79, Бюл. № 47.
6. Patent 4310328 U.S., Appl. No.: 122,041, C14 C1 / 06. Process for liming pelts of animal hides and skins / Inventors: R. Monsheimer, E. Pfleiderer // Filed: Feb. 19, 1980; Posted: Jan. 12, 1982.
7. Гайдаров Л. П. Технология кожи. Москва : Легкая индустрия, 1974. 174 с.
8. Колесник Т. О., Андрєєва О. А. Дослідження процесу відмочування шкіряної сировини в присутності ферментних препаратів. Вісник ХНУ. 2020. № (267) С. 251-254.

9. Атаманова А. А., Колесник Т. О., Андреева О. А. Сучасні дослідження властивостей та використання ферментів Вісник ХНУ. 2020. № 5 (267) С.
10. Головтеева А. А., Куциди Д. А., Санкин Л. Б. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха ; под ред. И. П. Страхова. Москва : Легкая индустрия, 1982. 312 с.
11. Холоднов В. А., Лебедева М. Ю. Системный анализ и принятие решений. Решение задач оптимизации химико-технологических систем в среде Mathcad и Excel. Санкт-Петербург, 2005. 220 с.
12. Радченко С. Г. Математичне моделювання та оптимізація технологічних систем. Київ, 2002. 88 с.

References

1. Gorbachev A. A., Kerner S. M., Andreeva O. A., Orlova O. D. Fundamentals of the creation of modern technologies for the production of leather and fur: monograph. Kiev : KNUTD, 2007. 190 s.
2. Kurivchak Ya., Okhmat O. A., Gorbachev A. A. Determination of the optimal parameters of soaking-ash processes to eliminate folding from the surface of cattle skins. Herald of Khmelnytskyi National University. 2010. № 3 P. 125-129.
3. Lishchuk VI, Voytsekhovskaya TG, Danilkovich AG Using bagatokrally optimization to determine the optimal area of the ash process. Kiev: Light industry, 2007. №1. P. 37-39.
4. Kohl Louis. Alum and suede tanning / ed. I. G. Manokhina. Moscow: ONTI, 1932.38 s.
5. A.S. 704990 USSR, MKI3 S14S 13/00. Method of obtaining writing parchment from skins / A. M. Ignatov, L. A. Shlyakova, V. T. Sarycheva, M. M. Dorofeev (USSR). - No. 2471699 / 28-12; declared 03/29/77; publ. 12/25/79, Bul. No. 47.
6. Patent 4310328 U.S., Appl. No.: 122,041, C14 C1 / 06. Process for liming pelts of animal hides and skins / Inventors: R. Monsheimer, E. Pfeleiderer // Filed: Feb. 19, 1980; Posted: Jan. 12, 1982.
7. Gaidarov L. P. Leather technology. Moscow: Light Industry, 1974. 174 s.
8. Kolesnyk T. O. Study of the process of soaking raw leather in the presence of enzyme preparations / T. O. Kolesnyk, O. A. Andreeva // Herald of Khmelnytskyi National University. 2020 №. (267) P. 251-254.
9. Atamanova A. A., Kolesnyk T. O., Andreeva O. A. Modern studies of properties and use of enzymes. Herald of Khmelnytskyi National University. 2020 №. 5 (267) P.
10. Golovtееva A. A., Kutsidy D. A., Sankin L. B. Laboratory workshop on chemistry and technology of leather and fur; ed. I. P. Strakhova. Moscow: Light Industry, 1982. 312 s.
11. Holodnov V. A., Lebedeva M. Yu. System analysis and decision making. Solution of optimization problems for chemical-technological systems in Mathcad and Excel. St. Petersburg. 2005. 220 s.
12. Radchenko S. G. Mathematical modeling and optimization of technological systems. Kyiv, 2002. 88 s.

Надійшла / Paper received : 02.12.2020 р. Надрукована/Printed :04.01.2021 р.