

КОЛЕСНИК Т. О.

Київський національний університет технологій та дизайну
<https://orcid.org/0000-0001-8374-2306>
e-mail: domanska91@gmail.com

АНДРЕЄВА О. А.

Київський національний університет технологій та дизайну
e-mail: wayfarer14@ukr.net

ДАВИДЮК Д. А.

Київський національний університет технологій та дизайну
e-mail: gysb356@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗОЛІННЯ-ЗНЕВОЛОШУВАННЯ ШКІРЯНОГО ПЕРГАМЕНТУ ЗА НАЯВНОСТІ ПРИРОДНОГО МІНЕРАЛУ ЦЕОЛІТУ

Досліджено процес зоління-зневолошування шкіряного пергаменту з використання вітчизняного природного мінералу цеоліту. Наведено результати експериментальних досліджень зі змінювання властивостей голини та шкіри за різних умов оброблення (вапняно-сульфідного та безсульфідного способу з використанням гідроксиду кальцію, хлориду кальцію та цеоліту). Висунуто й підтверджено гіпотезу сповільненої дії на шкіряну сировину гідроксиду кальцію в присутності цеоліту як речовини з високою адсорбційною здатністю. Встановлено доцільність безсульфідного вапняного зоління-зневолошування в присутності цеоліту, що дозволяє отримати міцну, наповнену шкіру при зменшеній витраті або навіть при повному виключенні екологічно шкідливих хімічних реагентів.

Ключові слова: шкіряний пергамент, зоління-зневолошування, цеоліт.

Tetiana KOLESNYK, Olga ANDREYEVA, Dmytro DAVYDIUK
Kyiv National University of Technologies and Design

RESEARCH OF THE LIMING-UNHAIRING OF LEATHER PARCHMENT WITH THE PRESENCE OF THE NATURAL MINERAL ZEOLITE

In many methods for the production of natural leather, the process of liming-unhairing is carried out using toxic sodium sulfide, poorly soluble calcium hydroxide, etc., this increases the degree of pollution of wastewater, complicates the work of treatment facilities. To improve the ecological situation, some works suggest replacing the widespread sulfide-lime liming-unhairing with a two-stage pure lime one or by using sodium hydroxide with kaolin together. In the development of this direction, this paper considers the possibility of using another natural mineral, zeolite, known for its high sorption capacity, during liming-unhairing. The paper investigates the hypothesis of a delayed action of calcium hydroxide on raw hides with the addition of zeolite. The hypothesis provides for the following mechanism: the absorbing complex of the zeolite sorbs calcium hydroxide ions, and after a while the reverse process gradually takes place – the zeolite gives Ca^{2+} and OH^- ions back into the solution. This is confirmed by the results of studying the sorption-desorption kinetics of calcium hydroxide by zeolite depending on the concentration of lime and mineral. The influence of liming-unhairing conditions (lime-sulfide and sulfide-free using calcium hydroxide, calcium chloride in the presence of zeolite) on the formation of the structure and properties of the semi-finished leather product (pelt) and finished leather (parchment) is considered. The expediency of sulfide-free lime liming-unhairing in the presence of zeolite has been established, which makes it possible to obtain a strong, filled leather with a reduced consumption (or even complete exclusion) of environmentally harmful chemical reagents.

Keywords: leather parchment, liming-unhairing, zeolite.

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

Одними з найбільш важливих процесів шкіряного виробництва, крім дублення, традиційно вважаються процеси зоління та зневолошування, в результаті яких послаблюється зв'язок волосу з дермою, видаляються міжволоконні білкові речовини (муцини, мукоїди та ін.), великі структурні елементи дерми (колагенові волокна та їх пучки) поділяються на дрібніші (волоконця та фібрили), жирові речовини шкіри частково обмиляються [1].

У багатьох сучасних методиках виробництва натуральної шкіри ці процеси суміщаються і проводяться з використанням таких екологічно шкідливих реагентів як сульфід натрію та гідроксид кальцію, що, на жаль, суттєво підвищує ступінь забруднення стічних вод, ускладнює роботу очисних споруд й негативно позначається на якості голини та готової продукції, викликаючи стяжку, садку поверхні, пухлинуватість та жорсткість [2, 3]. У зв'язку з цим виникає необхідність в удосконаленні існуючих або розробленні нових способів зоління-зневолошування. Найбільш перспективними є ті, що дозволяють не лише виключити або суттєво зменшити використання зазначених вище реагентів, а й забезпечити ефективність оброблення при максимальному зменшенні об'єму та забруднення промислових стоків. Виходячи з викладеного, метою роботи є дослідження процесу зоління-зневолошування з використанням вітчизняного природного мінералу цеоліту для виключення екологічно небезпечного сульфиду натрію, зменшення витрати малорозчинного гідроксиду кальцію без погіршення якості готової продукції. Для здійснення зазначеної мети поставлено завдання дослідити вплив умов оброблення на перебіг технологічного процесу, формування структури та властивості дерми.

Об'єкт дослідження – процес зоління-зневолошування, предмет дослідження – визначення взаємозв'язку між умовами оброблення і властивостями шкіряного напівфабрикату (голини) та готової шкіри.

Для визначення поведінки досліджуваних матеріалів і реагентів у технологічному процесі за наявності вітчизняного природного мінералу цеоліту провели серію пошукових досліджень з використанням овчини мокросоленого методу консервування після відмочування, яке проводилося у воді без використання хімічних реагентів. Групи зразків у кількості трьох штук, підібрані за методом асиметричної бахромки, обробляли в лабораторних умовах у ємності 3 дм³ з вмонтованими полицями для перемішування при обертанні зі швидкістю 18-20 хв⁻¹ на установці кулькового двовалкового млина М-188-01 [4].

Виклад основного матеріалу

З теорії та практики проведення процесу зоління-зневолошування відомо, що для розпушення структури дерми та видалення волосу велике значення має рН системи [5–7]. Виходячи з цього, спочатку проаналізували рН розчинів (суспензій) деяких мінеральних реагентів, які можна б було використати під час безсульфідного зоління-зневолошування: гідроксиду кальцію, хлориду кальцію та цеоліту. З табл. 1 видно, що при використанні гідроксиду кальцію рН системи сильно лужний (на рівні 11,40-11,95); у разі хлориду кальцію або цеоліту цей показник ближчий до нейтрального (в межах 5,60-7,20).

Таблиця 1

Значення рН розчинів (суспензій) досліджуваних мінеральних речовин

Концентрація, г/л	Значення рН		
	CaCl ₂	Ca(OH) ₂	Цеоліт
2,5	–	–	6,00
5,0	6,90	11,40	5,60
10,0	7,10	11,90	5,70
15,0	7,20	11,95	–

Хлорид кальцію є сіллю сильного лугу Ca(OH)₂ та сильної кислоти HCl. При температурі 20 °С розчинність хлориду кальцію становить 74,5 г/100 мл; розчинність гідроксиду кальцію (або гашеного вапна) – 0,165 г/100 мл, тобто розчинність хлориду кальцію у 451,5 рази більша від розчинності його гідроксиду. З урахуванням викладеного та досвіду використання хлориду кальцію для намазного зоління-зневолошування дрібної сировини [8], було вирішено провести зоління-зневолошування пергаменту з використанням цеоліту і цієї солі.

Після відмочування масова частка вологи у шкірі становила 70,2 %, мінеральних речовин – 3,46 % (або 11,61 % у перерахунку на абсолютно суху речовину). Процес зоління-зневолошування здійснювали з використанням хлориду кальцію (концентрація 10,0 г/л) та цеоліту (концентрація 2,5; 5,0; 10,0 г/л); оброблення контрольної групи 1 проводили без природного мінералу (табл. 2).

Таблиця 2

Показники голини (цеоліт + хлорид кальцію)

Група	Концентрація цеоліту, г/л	Мас. частка, %		Органолептична оцінка	
		волога	мінеральні речовини	наявність бубняви	видалення волосу
1	–	72,5	8,3	відсутня	ускладнене
2	2,5	73,4	9,8	відсутня	ускладнене
3	5,0	74,7	10,0	відсутня	ускладнене
4	10,0	70,9	10,3	відсутня	ускладнене

Після зоління-зневолошування голина у всіх групах була без бубняви, волос хоча і знімався, але дуже важко (залишався підсід). Тому у подальшому від використання хлориду кальцію відмовились і залучили до роботи гідроксид кальцію з наміром зменшити його витрату за рахунок цеоліту.

Гідроксид кальцію добре зарекомендував себе при проведенні процесу зоління-зневолошування, оскільки здатний добре розпушувати структуру дерми, створювати лужну бубняву, вилучати міжволоконні білки. Недоліком цього матеріалу є його низька розчинність і те, що з водою він утворює не розчин, а суспензію; це не дозволяє вапну поступово та рівномірно розподілятися в товщі дерми, побудованої з дуже відмінних за структурою сосочкового та сітчастого шарів. Все це обумовлює ризик появи таких небажаних дефектів голини як стяжка та пухлинуватість, а через недостатнє відпрацювання робочого розчину та значну кількість вапняного відвалу (так званого «шламу») після зоління-зневолошування ускладнює роботу очисних споруд, екологічний стан шкіряного підприємства в цілому. Виходячи з викладеного, було поставлене завдання не просто зменшити витрату вапна при золінні-зневолошуванні, а й більш ефективно його використати.

На підставі високої сорбційної здатності цеоліту було зроблено припущення щодо можливості регулювання концентрації гідроксиду кальцію у зольному розчині, тобто його поступової дифузії в дерму та

сповільненої дії на неї. З метою підтвердження цього припущення досліджено систему «гідроксид кальціо-цеоліт» для визначення закономірностей процесу сорбції-десорбції гідроксиду кальцію в залежності від витрати (концентрації) як самого вапна, так і цеоліту.

Експеримент проводили з розчинами гідроксиду кальцію концентрацією 5,0, 10,0 та 15,0 г/л, до яких додавали розчини цеоліту різної концентрації (0,5; 1,5; 2,5; 3,5 та 5,0 г/л). Одержані системи відстоювали не менше 48 год, постійно контролюючи концентрацію вапна: через 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 12,0; 24,0; 30,0; 36,0; 48 год. За результатами спостереження було виявлено поступове зменшення концентрації гідроксиду кальцію протягом перших 6,0 год відстоювання з подальшим її підвищенням у напрямку відновлення початкового рівня (рис. 1). Це можна пояснити тим, що цеоліт спочатку сорбує гідроксид кальцію у вигляді іонів Ca^{2+} та OH^- , а потім, через певний час віддає їх назад у розчин. Максимальне поглинання гідроксиду кальцію відбувається в одному часовому інтервалі (від 6 до 24 год) незалежно від концентрації гідроксиду кальцію або цеоліту. Проте, характер сорбції-десорбції іонів залежить від концентрації обох компонентів системи. Так, у розчинах гідроксиду кальцію концентрацією 5,0 г/л найменший ступінь сорбції-десорбції вапна спостерігається при концентрації цеоліту 1,5 г/л; найбільший ступінь сорбції – у разі концентрації цеоліту 3,5 г/л, а десорбції – 5,0 г/л. У розчинах гідроксиду кальцію концентрацією 10,0 г/л найменший ступінь сорбції-десорбції вапна при концентрації цеоліту 0,5 г/л, найбільший – при 5,0 г/л. У розчинах гідроксиду кальцію концентрацією 15,0 г/л найменший ступінь сорбції-десорбції вапна має місце при концентрації цеоліту 5,0 г/л, найбільший – при 1,5 г/л.

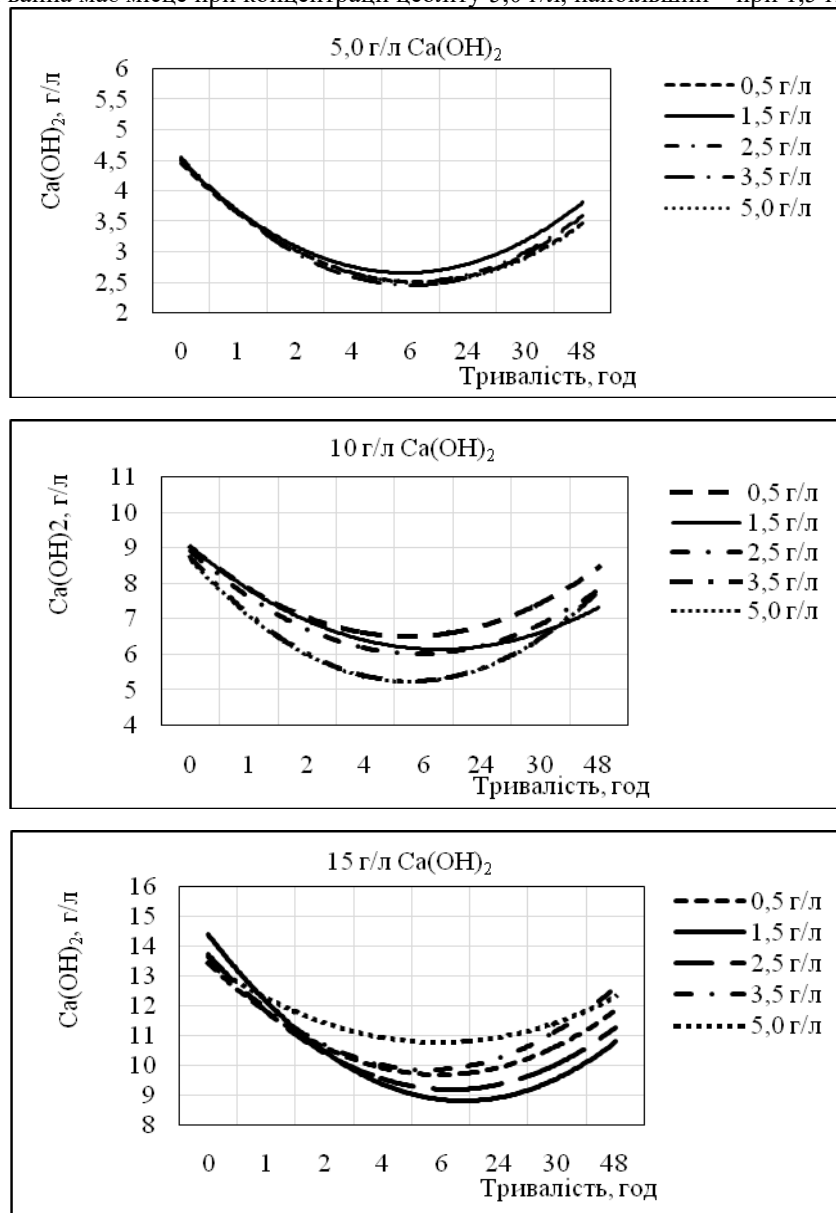


Рис. 1. Кінетика сорбції-десорбції гідроксиду кальцію в залежності від витрати (концентрації) цеоліту

Одержані дані використали у подальшому дослідженні процесу безсульфідного зоління-зневолування, під час проведення якого мінеральну систему «гідроксид кальціо-цеоліт» застосовували після попереднього відстоювання протягом доби. Як і у попередній серії дослідів, процес відмочування виконували однаково для всіх груп – у чистій воді, без використання інших реагентів.

Таблиця 3

Умови процесу зоління (цеоліт + гідроксид кальцію)

Група	Вид та концентрація матеріалів, г/л			Група	Вид та концентрація матеріалів, г/л		
	Ca(OH) ₂	цеоліт	Na ₂ S		Ca(OH) ₂	цеоліт	Na ₂ S
1	10,0	2,5	–	7	30,0	2,5	–
2		5,0	–	8		5,0	–
3		10,0	–	9		10,0	–
4	20,0	2,5	–	10	40,0	2,5	–
5		5,0	–	11		5,0	–
6		10,0	–	12		10,0	–
1к	10,0	–	–	13к	15,0	–	9,0

Варіанти оброблення окремих груп відрізнялись видом та витратою (концентрацією) реагентів під час зоління-зневолошування: так, у дослідних групах застосували вапно у кількості 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 г/л в присутності 2,5; 5,0 та 10 г/л цеоліту; *контрольну групу 1к* обробляли лише одним гідроксидом кальцію при витраті 10,0 г/л; *контрольну групу 13к* – за відомою технологією сульфідно-вапняного зоління-зневолошування з використанням 15,0 г/л гідроксиду кальцію та 9,0 г/л сульфиду натрію. Загальна тривалість оброблення однакова у всіх групах – 18 год.

Після відмочування вміст вологи у шкурі становив 74,2 %; температура зварювання була на рівні 64,0 °С. Процес зоління-зневолошування проходив без відхилень як у дослідних, так і у контрольних групах.

Проведення безсульфідного зоління-зневолошування з використанням гідроксиду кальцію у кількості 10,0-20,0 г/л за будь-якої витрати цеоліту (*дослідні групи 1-6*) покращує відпрацювання зольного розчину на 3,5-13,0 % абс. порівняно з чистовапняним (*контрольна група 1к*) та на 1,2-10,7 % порівняно з сульфідно-вапняним золінням-зневолошуванням (*контрольна група 13к*). Найкращий результат (СВ = 66,0 %) спостерігається у разі використання 10,0 г/л вапна та 5,0-10,0 г/л цеоліту (*дослідні групи 2 та 3*) (табл. 4).

Таблиця 4

Результати зоління-зневолошування (цеоліт + гідроксид кальцію)

Група	Витрата, г/л		Ca(OH) ₂ у відпрацьова- ному р-ні		Голина						
	Ca(OH) ₂	цеоліт	С, г/л	СВ, %	Мас. частка, %		Т _{зв} , °С	Органолептична оцінка			
					волога	мінеральні речовини		склоподібний переріз	бубнява	підсід	змінення волосу
1к	10,0	0,0	4,7	53,0	80,5	6,2	57,0	+++	+++	+	++
1	10,0	2,5	4,5	57,0	80,2	8,7	57,0	+++	+++	–	++
2		5,0	3,4	66,0	80,9	8,9	56,5	+++	+++	–	++
3		10,0	3,4	66,0	80,7	9,3	56,0	+++	+++	–	++
4	20,0	2,5	8,4	58,0	81,5	9,7	58,0	+++	++	–	++
5		5,0	8,4	58,0	80,5	10,1	55,0	+++	+++	–	++
6		10,0	8,7	56,5	81,6	9,6	56,0	+++	++	+	+
7	30,0	2,5	14,5	51,7	81,1	9,8	58,0	+++	+++	–	++
8		5,0	15,2	49,3	82,9	10,3	55,0	+++	++	–	+++
9		10,0	16,8	44,0	82,8	11,0	56,0	+++	++	+	+
10	40,0	2,5	17,1	57,3	81,7	12,0	56,0	+++	+++	–	++
11		5,0	18,7	53,3	80,7	13,0	57,0	+++	+++	–	++
12		10,0	19,6	51,0	81,7	15,0	56,5	+++	++	–	+
13к*	15,0	Na ₂ S	6,7	55,3	82,6	10,3	55,0	+++	+++	–	розчин.

Примітка: * концентрація Na₂S у відпрацьованому розчині 3,5 г/л; відпрацювання 61,1 %; ** +++ дуже добре; ++ добре; + погано; – відсутнє; С – концентрація; СВ – ступінь відпрацювання; Т_{зв} – температура зварювання.

Підвищення концентрації гідроксиду кальцію до 30,0-40,0 г/л в цілому негативно позначається на відпрацюванні зольного розчину: порівняно з контрольними групами спостерігається зниження цього показника до 9-11 % абс.

Умови зоління-зневолошування не позначилися суттєво на вмісті вологи у голині та її температурі зварювання, які знаходилися на рівні 80-83 % та 55-58 °С відповідно. Більш вагомим цей вплив був стосовно вмісту золи у голині, який підвищувався зі збільшенням концентрації мінеральних реагентів на 5,0-20,0 % відн. (табл. 4).

Після зоління-зневолошування шкіряний напівфабрикат (голину) оцінювали органолептично: за наявністю склоподібного перерізу, бубняви, підсиду та легкості видалення волосу з поверхні шкіри. Таким чином було встановлено (табл. 4), що гідроліз кератину мав місце лише у *контрольній групі 13к*, в інших групах волос видаляти механічно (вручну). При цьому волос знімався гірше – треба було прикладати більше зусиль для його видалення – у разі високої (10,0 г/л) концентрації цеоліту для всіх концентрацій гідроксиду кальцію, крім 10,0 г/л.

Проведення фізико-механічних випробувань виготовленого пергаменту виявило покращення показників межі міцності при розтягу та виходу по товщині в дослідних групах порівняно з контрольними на 10,2 та 0,5 % відповідно.

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

За результатами даної серії досліджень встановлено можливість проведення безсульфідного зоління-зневолошування шкіряного пергаменту шляхом використання гідроксиду кальцію та природного мінералу цеоліту без погіршення якості голини, але з кращим відпрацюванням робочого розчину при витраті (концентрації) вапна не більше 20,0 г/л. З урахуванням результатів органолептичного оцінювання голини при концентрації вапна 20,0 г/л більш доцільна витрата цеоліту в межах 2,5-5,0 г/л. Це дозволяє отримати міцну, наповнену шкіру при зменшеній витраті (або навіть при повному виключенні) екологічно шкідливих хімічних реагентів.

Література

1. Гайдаров Л. П. Технология кожи. М. : Легкая индустрия, 1974. 174 с.
2. Сакалова Г. В. Розробка екологічно безпечної технології зоління шкіряної сировини : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.19.05 – Технологія шкіри та хутра. Київ : КНУТД, 2001. 147 с.
3. Маллашахбанов Ш. А., Чурсин В. И. Интенсификация подготовительных процессов кожевенного производства с использованием целевых вспомогательных материалов. М. : ЦНИИКП, 2004. С. 36.
4. Головтеева А. А., Куциди Д. А., Санкин Л. Б. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха. М. : Легпромбытиздат, 1982. 312 с.
5. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра : підручник. Київ : ДАЛПУ, 1996. 744 с.
6. Ліщук В. І. Наукові основи відмочувально-зольних процесів у виробництві шкіри : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.18 – Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра. Київ : КНУТД, 2011. 40 с.
7. Абдуллин И. Ш., Абуталипова Л. Н., Островская А. В. Химия и технология кожи и меха. Казань : Изд-во КГТУ. 2002. 72 с.
8. Данилкович А. Г. Основні матеріали та технології виробництва шкіри. Київ : КНУТД, 2016. 175 с.

References

1. Gajdarov L. P. Tehnologiya kozhi. M : Legkaya industriya, 1974. 174 s.
2. Sakalova G. V. Rozrobka ekologichno bezpechnoyi tehnologiyi zolinnya shkiryanoyi sirovini : avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk : 05.19.05 – Tehnologiya shkiri ta hutra. Kyiv : KNU TD, 2001. 147 s.
3. Mallashahbanov Sh. A., Chursin V. I. Intensifikaciya podgotovitelnyh processov kozhevennogo proizvodstva s ispolzovaniem celevyh vspomogatelnyh materialov. M. : CNIKP, 2004. 36 s.
4. Golovteeva A. A., Kucidi D. A., Sankin L. B. Laboratornyj praktikum po himii i tehnologii kozhi i meha. M. : Legprombytizdat, 1982. 312 s.
5. Zhuravskiy V. A., Kasian E. Ye., Danylkovych A. H. Tekhnolohiia shkiry ta khutra : pidruchnyk. Kyiv : DALPU, 1996. 744 s.
6. Lishchuk V. I. Naukovi osnovy vidmochuvalno-zolnykh protsesiv u vyrobnytstvi shkiry : avtoref. dys. ... d-ra tekhn. nauk : 05.18.18– Tekhnolohiia vzuttia, shkirianykh vyrobiv i khutra. Kyiv : KNU TD, 2011. 40 s.
7. Abdullin I. Sh., Abutalipova L. N., Ostrovskaya A. V. Himiya i tehnologiya kozhi i meha. Kazan : Izd-vo KGTU. 2002. 72 s.
8. Danylkovych A. H. Osnovni materialy ta tekhnolohii vyrobnytstva shkiry. Kyiv : KNU TD, 2016. 175 s.

Рецензія/Peer review : 14.06.2022 р.

Надрукована/Printed : 02.08.2022 р.