

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ БЕЗХРОМОВОГО ФОРМУВАННЯ ЛИМАРНО-СІДЕЛЬНОЇ ШКІРИ

А. Г. Данилкович, доктор технічних наук

Розробка нових і вдосконалення існуючих технологій формування шкіри в переддубильних і дубильних процесах шкіряного виробництва може відбуватись за рахунок комплексного використання малотоксичних хімічних матеріалів і скорочення тривалості технологічних процесів. Обробка зневолошеного напівфабрикату (голини) розчинами кислот при наявності нейтральних солей перед дубленням призводить до значного вмісту хлоридів і сульфатів (відповідно 30 і 22 г/л) у стічних водах [1]. Існуючі технології виробництва шкір характеризуються значним використанням води, токсичних сполук хрому для дублення і навантаженням токсичних речовин на природне середовище, багатостадійністю та тривалістю. Внаслідок цього реалізація таких технологій потребує використання значних виробничих площ, великих енерговитрат і додаткового обслуговуючого персоналу. Тому проблема розробки безхромових технологій виробництва шкіри є актуальною.

Об'єктом дослідження є формування властивостей напівфабрикату лимарно-сідельної шкіри з використанням гексаметафосфату, формаліну та рослинних дубителів.

Для розробки технології використано подвоєну голину тривалого зоління (72 год), товщина якої становить 7,0–7,5 мм, отриману з чепракової ділянки ялівки важкої за методикою ЗАТ «Чинбар» (м. Київ). Знезолнювання проведено за допомогою суміші молочної і сірчаної кислот, а також сульфатом амонію у контрольному варіанті. Для підготовки до дублення використано гексаметафосфат натрію з додаванням сірчаної кислоти та формалін 40 %. У контрольному варіанті – сульфат амонію з сірчаною кислотою та хромовий дубитель (ОСТ 6-18-219-82). Дублення проведено синтетичним дубителем БНС (ОСТ 17-14-70), рослинними дубителями квебрахо та верби (ГОСТ 17-121-71). Перелік хімічних матеріалів, використаних в роботі, подано в табл. 1.

Таблиця 1

Варіанти вичинки лимарно-сідельної шкіри

Хімічний матеріал	Витрата матеріалу (%) від маси напівфабрикату – голини, за варіантами		
	1	2	3
Вода	550	400	900
Сульфат амонію	0,5	3,0+2,0	3,0+6,0
Гексаметафосфат натрію	2,0	2,0	–
Кислота сірчана, 100 %	0,3+0,6	–	0,6
Молочна кислота, 100 %	0,4	–	–
Формалін, 40 %	1,5	–	–
Хромовий дубитель	–	–	2,8
Дубитель синтетичний БНС	3,6 (у всіх технологіях)		
Рослинний квебрахо	12,0 (також)		
Верби (екстракт)	8,0 (також)		

Переддубильно-дубильні процеси проводились у барабані ємністю 10 дм³ за трьома варіантами.

Варіант 1. Після ретельної промивки на-

півфабрикату водою за звичайним методом золена голина валяється в дубильному барабані на залишковій рідині після зливання (~20 %) за температури 19–20 °С протягом 2 год при

наявності 0,5 % сульфату амонію і 0,6 % суміші кислот молочної і сірчаної у співвідношенні 1:1 в розрахунку на 100 % концентрацію. Перше попереднє дублення голини здійснюється гексаметафосфатом натрію з витратою 2 % при наявності води 100 % вищевказаної температури. При цьому через 15 хв обертання барабана додається 0,6 % сірчаної кислоти, розбавленої водою 1:5. За 30 хв зовнішні шари голини попередньо фіксуються. Потім проводиться друге переддублення внаслідок додавання 1,5 % формаліну. Через 4 год неперервного обертання дубильного барабану, протягом наступних 12 год він приводиться в рух на 2–3 хв з періодичністю 2 год. За цей час досягається значення рН зрізу напівфабрикату 4,6. Відпрацьована рідина зливається і напівфабрикат з уже фіксованою структурою двічі промивається водою за температури 30–35 °С з витратою 150 %. Далі напівфабрикат піддається дубленню на залишковій воді синтетичним дубителем БНС з витратою 3,6 % в розрахунку на дубильні речовини протягом 1 год. Потім додається відповідно 12,0 і 8,0 % рослинних дубителів квебрахо і верби в розрахунку на таніди. Валяння напівфабрикату продовжували до повного профарбування рослинними дубителями (~7 год). Після додавання 2 % жирувальних речовин процес продовжується ще 7 год. Для фіксації дубителів додається мурашина кислота в кількості 0,5 % (розведена водою 1:5), а ще через 2 год дублений напівфабрикат вистилається для пролежування під поліетиленовою плівкою. Наступні процеси проводяться за діючою технологією [2].

За варіантом 2 знезолування голини проводиться аналогічно контрольному варіанту (3). Для переддублення використовується 2 % гексаметафосфату і 3 % сульфату амонію з додаванням через 0,5 год 1,5 % сірчаної кислоти за два прийоми. Через 12 год додається ще 0,5 % сірчаної кислоти і за 2 год обертання рН зрізу напівфабрикату набуває значення 3,0–3,5. Дублення здійснюється аналогічно до варіанта 1.

Варіант 3 є контрольним [2]. Для знезолування використовується сульфат амонію з витратою 3,0 %. До дублення голина готується солюванням протягом 7 год з подальшою обробкою 2,8 % хромового дубителя протягом

18 год. У подальшому процес проводиться за діючою технологією.

Ефективність досліджуваних процесів визначається шляхом аналізу фізико-хімічних показників отриманого напівфабрикату за методиками [3]. Відносна похибка для фізико-механічних показників на перевищує 5 %, а для фізичних і хімічних – 1,5–2,0 %.

Метою даної роботи є розробка технології безхромового дублення лимарно-сідельного напівфабрикату, що дозволяє інтенсифікувати процес формування шкіри для сидел унаслідок кислотного знезолування і гексаметафосфатної фіксації структури напівфабрикату перед дубленням.

Результати обробки голини за варіантами 1–3 з використанням хімічних матеріалів, згідно з табл. 1, наводяться в табл. 2. Гідротермічна стійкість голини перед дубленням досягає максимального значення після хромування і мінімального – у варіанті 2. Це зумовлено структуруванням колагену при його хромуванні (контрольний варіант) і руйнуванням значної кількості водневих зв'язків під дією кислот. Відповідно після дублення гідротермічна стійкість (температура зварювання у воді) напівфабрикату є максимальною для варіанта з попереднім хромуванням голини та мінімальною в другому варіанті обробки. Проміжне положення за гідротермічною стійкістю посідає напівфабрикат першого варіанта, що зумовлено структуруванням колагену формальдегідом.

З рис. видно, що швидкість дифузії танідів у структуру напівфабрикату максимальна на початку дублення для варіанта 2, а мінімальна в контрольному варіанті. Тривалість процесу до повного профарбування напівфабрикату була мінімальна для варіанта 1, що дорівнювала 23 год. Причому після 2,5–3,0 год дублення спостерігається уповільнення дифузії танідів у варіанті 2. Це зумовлено інтенсивнішою взаємодією частинок танідів з частково фіксованою структурою дерми на підготовчій стадії дублення унаслідок ущільнення її поверхневих шарів. У контрольному варіанті під час хромування голини цей ефект проявляється сильніше, тому технологічний процес завершається через 44 год.

Таблиця 2

Характеристика дубленого напівфабрикату

Показник	Варіант вичинки			ГОСТ 1904-81
	1	2	3	
Температура зварювання (°С) голини перед дубленням	72	54	76	–
– дубленого напівфабрикат	78	73	86	–
Масова частка* вологи, %	11,1	11,3	11,2	11–17
– речовин, що екстрагуються органічними розчинниками	9,3	9,6	10,2	6–11
– загальних водовимивних	6,7	6,3	6,0	не > 7,0
– оксиду хрому	–	–	1,13	0,9–1,8**
pH хлоркалієвої витяжки	5,3	5,0	5,0	4,0–5,5
Видовження при напруженні 10 МПа, %	14,0	16,0	17,0	10–17
Межа міцності при розтягуванні (по шкірі), МПа	22,0	22,0	23,0	не < 20
Число продубу, %	52,0	48,0	46,0	42–59

*Масові частки наводяться в розрахунку на абсолютно-суху речовину.

** – для шкіри рослинно-хром-синтетичного дублення.

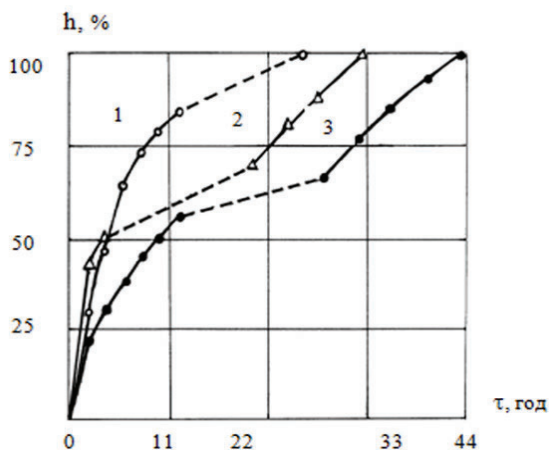


Рис. Профарбовування голини під час дублення:
— — обертання барабана; ---- — стан спокою

Отже, комплексне використання хімічних матеріалів, що попередньо фіксуються структурою голини, в тому числі гексаметафосфату і формаліну, дають змогу суттєво скоротити тривалість процесу дублення напівфабрикату.

Таким чином, розроблена технологія синтетично-рослинного дублення голини шкур великої рогатої худоби з кислотним знезольованням для отримання лимарно-сідельної шкіри без використання сполук хрому. Використання гексаметафосфату натрію і формальдегіду замість сполук хрому перед синтетично-

рослинним дубленням дозволяє скоротити тривалість технології на 18 год, зменшити витрату води в 1,6–2,2 рази та суттєво скоротити вміст токсичних речовин у стічних водах шкіряного виробництва. Лимарно-сідельна шкіра для сидел, що вироблена за розробленою технологією безхромового дублення, за своєю якістю відповідає технічним вимогам діючого стандарту. Апробовані хімічні матеріали можуть бути ефективно використані й для розробки альтернативних хромовим, екологічно безпечніших, ресурсозберігаючих технологій виробництва шкіряних матеріалів широкого призначення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Козырева Н. С. Взаимодействие хромового дубителя с гольём в зависимости от пикеля / Н. С. Козырева, В. А. Рогожина, О. И. Вострухина // Химия и технология соединений хрома. – Вып. 60. – Свердловск : УНИХИМ, 1985. – С. 104–108.
2. Справочник кожевника (технология) / под ред. Н. А. Балберовой. – М. : Легпромбытиздат, 1986. – 272 с.
3. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : 2 вид., перероб. і допов. / А. Г. Данилкович. – К. : Фенікс, 2006. – 340 с.