

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2025.5.8>

Received: 09.09.2025

Revised: 13.10.2025

Accepted: 22.10.2025

УДК 675.026.2

Анатолій ДАНИЛКОВИЧ, Олена ОХМАТ

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ДОДУБЛЮВАННЯ ХРОМОВОГО НАПІВФАБРИКАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ АЛКІЛКАРБОКСИЕТАНОЛАМІНУ

Мета. Оптимізація процесу додублювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення сполуками хрому з використанням алкілкарбокситаноламіну моноетаноламіну та природних нафтенених кислот (АКЕА ПНК) і математичного моделювання.

Методика. Отримання математичного опису процесу додублювання напівфабрикату хромового дублення основним сульфатом хрому на основі реалізації центрального композиційного ротатбельного плану другого порядку. Оптимізація процесу додублювання напівфабрикату методом сканування з використанням математичного опису і функції бажаності Харрінгтона. Для цього знайдено часткові функції бажаності на основі завчасно встановлених гіриших і краєвих компромісних значень вихідних змінних. Побудова компромісної ділянки, обмеженої ізолініями у встановлених інтервалах ($y_i^{гірише}$; $y_i^{крає}$) для і вихідних змінних ($i = 1, 2$). Компромісна ділянка з нанесеними ізолініями функції бажаності, що розташовані у напрямку від нуля до одиниці, є оптимальною.

Результати. Досліджено процес додублювання напівфабрикату хромового дублення з сумісним використанням основного сульфату хрому і алкілкарбокситаноламіну моноетаноламіну та природних нафтенених кислот. Проведена оптимізація дослідженого процесу з використанням отриманої математичної моделі та функції бажаності Харрінгтона. Встановлені суттєві фактори, що впливають на якісні показники напівфабрикату. В результаті проведених розрахунків з використанням комп'ютерних програм встановлені оптимальні значення параметрів додублювання хромового напівфабрикату для отримання бажаних показників його якості. При цьому витрати основного сульфату хрому основністю 33,5% становлять 1,14% при витраті АКЕА ПНК 0,62% маси напівфабрикату. Отриманий шкіряний напівфабрикат характеризується температурою гідротермічної стійкості – 117 °С при залишковій концентрації Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині – 8,32%.

Наукова новизна. Технологія процесу додублювання напівфабрикату хромового дублення основним сульфатом хрому і АКЕА ПНК завдяки встановленим оптимальним їх витратам забезпечує отримання напівфабрикату з підвищеною гідротермічною стійкістю.

Практична значимість. Розроблена оптимальна технологія додублювання напівфабрикату хромового дублення забезпечує отримання напівфабрикату з підвищеною гідротермічною стійкістю і подальше ефективне формування еластичної шкіри. Отримані результати дослідження можуть бути використані при розробленні нових технологій виробництва шкір широкого асортименту.

Ключові слова: шкіряний напівфабрикат хромового дублення; додублювання основним сульфатом хрому; математична модель; функція бажаності Харрінгтона; багатокритеріальна оптимізація.

Вступ. При розробленні нових і удосконаленні існуючих технологій виробництва матеріалів в останні десятиріччя поряд з їх економічними і соціальними мають значення екологічні аспекти. У цьому відношенні особливе значення приділяється виробництву шкіряних матеріалів, в якому використовується широкий асортимент екологічно небезпечних хімічних реагентів. Безпосередньо це стосується процесів дублення і додублювання, в яких використовуються сполуки хрому. Слід зауважити, що понад 90% світового виробництва натуральних шкір виготовляється з використанням основних сполук хрому [1]. В значній мірі це обумовлено високими технологічними і експлуатаційними властивостями шкір хромового дублення. При цьому світова потреба в хромовому дубителі складає 400 тис. тон, з яких до 50% [2] може потрапити у стічні води, що вимагає значних економічних затрат для

знешкодження відпрацьованих стоків при реалізації таких технологій. Водночас існуючі технології хромового дублення шкіряного напівфабрикату відзначаються значною тривалістю, нестабільністю хромового дубителя при зберіганні. Для зниження техногенності стоків цих технологій використовуються процеси дублення з високим рівнем відпрацювання технологічних розчинів, перероблення відпрацьованих сполук хрому, методи повторного їх застосування [3–5]. У цьому відношенні ефективним можна вважати також використання допоміжних активних реагентів сумісно з математичною оптимізацією технологій додублювання при виготовленні еластичних шкіряних матеріалів.

В дослідженнях дубильних та додублювальних процесів напівфабрикату хромового дублення використовується широкий асортимент допоміжних реагентів різного хімічного складу для зменшення витрат сполук хрому і підвищення екологічної безпечності цих процесів. У роботі [6] наведені результати дослідження процесу дублення козлини з використанням нанокompозитного дубителя з основним сульфатом хрому. При цьому отримані шкіри з рівномірним розподілом сполук хрому в об'ємі шкіри і температурою гідротермічної стійкості понад 100 °С порівняно зі звичайним дубленням, що мають витрати 3% та 8%. Як показали результати дослідження дублених зразків скануючою електронною мікроскопією, процес взаємодії такого дубителя з колагеном дерми відбувається на рівні його мікрофібрил. Розроблена технологія нанокompозитного дублення шкіряного напівфабрикату зі сполуками хрому забезпечує значне зниження біологічної потреби кисню в стічних водах. Авторами роботи [7] використано нанокompозити в технології дублення і додублювання напівфабрикату замші. Встановлено зменшення витрат сполук хрому, підвищення гідротермічної стійкості та еластичності отриманої шкіри з рівномірним ворсом. За результатами електронної мікроскопії отриманий шкіряний матеріал характеризується високим ступенем диспергування фібрил колагену. Реалізація розробленої технології забезпечує ефективне використання сполук хрому за співвідношенням БСК до ХСК 0,37, що свідчить про здатність відпрацьованих розчинів до біологічної деструкції. Досліджено вплив кислих протеаз на процес дублення напівфабрикату козлини [8] при їх використанні безпосередньо перед дубленням. Встановлено оптимальне поглинання хромового дубителя 98% за витрат ензиму 0,1% і рН 4,5 при обробленні упродовж 0,5 год. Технології, які передбачають використання ферментів на різних стадіях технологічного циклу, дають можливість максимізувати відпрацювання хімічних реагентів у дубильно-післядубильних процесах, отримати еластичні шкіри з рівномірним розподілом сполук хрому в її об'ємі, яка характеризується достатньою наповненістю зі збереженням мереживки [9, 10]. Для підвищення ефективності використання сполук хрому в процесі дублення авторами [11] досліджено вплив органічних розчинників на властивості отриманого напівфабрикату та краст-шкіри. Встановлено високий ступінь поглинання сполук хрому 87% і 95% відповідно для отриманого напівфабрикату з пікелюванням та без пікелювання. При цьому досягається суттєве зниження на 21–28% та 14–26% у відпрацьованих композитних розчинах відповідно БПК і ХПК. У роботі [12] досліджено вплив похідної малеїнової кислоти на процес хромового дублення напівфабрикату овчини із застосуванням математичного моделювання. Встановлено ефективне використання сполук хрому з їх зниженням на 25% при скороченні тривалості у три рази. Отриманий напівфабрикат Wet-blue для одягових виробів характеризується високою якістю.

У ряді робіт [13–16] розглядаються особливості багатокритеріальної оптимізації складу полімерних композицій на основі математичного моделювання. Так, у роботі [13] досліджено оптимізацію складу поліпропіленової композиції, що включає високодисперсні порошки SiO₂ і Ag. Для цього використано симплексно-решітчастий метод у псевдокомпонентах. Розрахована математична модель «склад-властивості» із використанням функції Харрінгтона

забезпечила отримання нановолокон високої механічної міцності та бактерицидної здатності. Досліджено оптимальний склад полімерної композиції [14] полівінілового спирту-уретанового форполімеру-2,4-толуїлендіізоціанату з використанням модифікованого плану Шефе. Показана можливість розраховувати оптимальний склад полімерної композиції із заданими експлуатаційними характеристиками. В процесі розроблення композиції на основі олігомеру ЕД-20, поліетиленполіаміну і наповнювачів Al_2O_3 та кристалічного В [15] використано ортогональний центральний композиційний план. Розроблена екзополісахаридно-поліакрилат-поліуретанова композиція для формування покриття на шкірі [16]. Оптимізація її складу з використанням D-оптимального плану Кіфера дала можливість отримати покриття з високими фізико-механічними властивостями, яке ефективно захищає шкіряний матеріал від впливів зовнішнього середовища. Отже, аналіз наукової і технічної літератури указує на пошук допоміжних ефективних реагентів при взаємодії сполук хрому з колагеном дерми та оптимізацією складу технологічних розчинів для підвищення екологічності процесів формування структури шкіряного напівфабрикату.

Постановка завдання. Метою роботи є оптимізація процесу додублювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення сполуками хрому з використанням алкілкарбокситаноламіну (АКЕА) та природних нафтових кислот і математичного моделювання. Для цього розв'язані наступні задачі:

– отримання математичної моделі процесу додублювання напівфабрикату хромового дублення із застосуванням центрального композиційного ротатбельного плану (ЦКРП) другого порядку;

– багатокритеріальна оптимізація процесу додублювання хромового напівфабрикату з використанням АКЕА моноетаноламіну і природних нафтових кислот (ПНК) та узагальненої функції бажаності Харрінгтона.

Матеріали та методи дослідження. При оптимізації процесу додублювання напівфабрикату хромового дублення з використанням ОСХ і АКЕА використано двосний після дублення напівфабрикат ялівки середньої товщиною 1,2–1,4 мм. Для цього з чепрачної ділянки напівфабрикату ялівки середньої хромового дублення скомплектовано 20 партій зразків за методом асиметричної бахроми [17]. Використаний ОСХ $Cr(OH)SO_4$ характеризувався основністю 38–42%, вмістом оксиду хрому (III) 25,4% і молекулярною масою 498. Алкілкарбокситаноламін моноетаноламіну і природних нафтових кислот газово-газозольової фракції характеризувався вмістом поліциклічних кислот 28,3%, йодним числом 3,0–3,5 г йоду/100 г та середньою молекулярною масою 244. Середня молекулярна маса АКЕА ПНК складала 280, а рН розчинів концентрацією 0,04 моль/дм³ – 8,9.

Перед додублюванням хромового напівфабрикату ОСХ у лабораторному барабані об'ємом 10,0 дм³ проводилось його промивання розчином мурашиної кислоти і АКЕА ПНК з витратами по 0,2% маси напівфабрикату за температури 30 °С та витраті води 200% упродовж 60 хв. Процес додублювання напівфабрикату виконували на новому технологічному розчині при витраті води 150% і мурашиної кислоти 0,3% з додаванням через 10 хв стирольного акрилового полімеру SMA678 фірми Smit Wet End – 1,5%. Через 25 хв у технологічний розчин додавали АКЕА ПНК і через 10 хв дозували ОСХ з основністю та в кількості з розрахунку на Cr_2O_3 , що відповідають плану експерименту і після 1,5 год оброблення підвищували основність сполук хрому в технологічному розчині форміатом натрію 0,5–0,7% протягом 30 хв. Процес додублювання напівфабрикату проводили при постійному обертанні барабана зі швидкістю 8–10 хв⁻¹ і завершували при рН відпрацьованого розчину 4,5–4,8. Гідротермічну стійкість та концентрацію основних сполук хрому у відпрацьованому розчині визначали за методиками [17].

Результати дослідження та їх обговорення. Оптимізація процесу додублювання напівфабрикату хромового дублення проводилась з використанням функції бажаності Харрінгтона на основі отриманої математичної моделі за ЦКРП [18]. Перевагою реалізації цього плану у 20 експериментальних позиціях є наближення інформаційної поверхні до сферичної. При цьому точність всіх експериментів, розташованих у позиціях на рівних відстанях від центра плану, є практично однаковою. Після розрахунків коефіцієнтів математичної моделі та оцінки її адекватності експериментальним даним отримана модель використана для оптимізації технологічного процесу додублювання шкіряного напівфабрикату.

В основу ЦКРП другого порядку покладено повний факторний експеримент, доповнений дослідом в зіркових точках в кількості n_α і центрі плану – n_0 , які дозволяють оцінити похибку експерименту [18]. Математична модель процесу має вид:

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

де \hat{y} – прогнозне значення залежної змінної; x_i – фактори; n – кількість факторів; b_0 , b_i , b_{ij} , b_{ii} – коефіцієнти моделі; i, j – лічильники факторів.

При оптимізації процесу додублювання хромового напівфабрикату основним сульфатом хрому досліджено вплив на гідротермічну стійкість T_{sc} і концентрацію Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині C_{Cr} наступних факторів, % від маси напівфабрикату: x_1 – витрати АКЕА ПНК; x_2 – витрати сполук хрому в розрахунку на Cr_2O_3 , % маси напівфабрикату; x_3 – основність сполук хрому, %.

Ефективність процесу додублювання напівфабрикату оцінювали за вихідними змінними: y_1 – максимумом T_{sc} , °С; y_2 – мінімумом C_{Cr} , %.

Для отримання математичної моделі процесу додублювання хромового напівфабрикату встановлено нульовий рівень вибраних факторів та їх інтервал варіювання (табл. 1). План експерименту в кодovаних і натуральних значеннях наведено в табл. 2.

Таблиця 1

Параметри плану експерименту

Найменування факторів	Значення факторів		
	X_1	X_2	X_3
Нульовий рівень X_{i0}	0,6	1,2	35,0
Інтервал варіювання ΔX_i	0,3	0,3	5,0

Таблиця 2

План експерименту

Експериментальна позиція	Фактори, що суттєво впливають на процес додублювання в значеннях					
	кодovаних			натуральних, % маси напівфабрикату		
	x_1	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3
1	1	1	1	0,9	1,5	40,0
2	-1	1	1	0,3	1,5	40,0
3	1	-1	1	0,9	0,9	40,0
4	-1	-1	1	0,3	0,9	40,0
5	1	1	-1	0,9	1,5	30,0
6	-1	1	-1	0,3	1,5	30,0
7	1	-1	-1	0,9	0,9	30,0
8	-1	-1	-1	0,3	0,9	30,0

Закінчення табл. 2

Експериментальна позиція	Фактори, що суттєво впливають на процес подублювання в значеннях					
	кодованих			натуральних, % маси напівфабрикату		
	x_1	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3
9	1,682	0	0	1,1	1,2	35,0
10	-1,682	0	0	0,1	1,2	35,0
11	0	1,682	0	0,6	1,7	35,0
12	0	-1,682	0	0,6	0,7	35,0
13	0	0	1,682	0,6	1,2	43,4
14	0	0	-1,682	0,6	1,2	26,6
15	0	0	0	0,6	1,2	35,0
16	0	0	0	0,6	1,2	35,0
17	0	0	0	0,6	1,2	35,0
18	0	0	0	0,6	1,2	35,0
19	0	0	0	0,6	1,2	35,0
20	0	0	0	0,6	1,2	35,0

Примітка. Перерахунок кодованих значень x_i в натуральні показники X_i здійснювали за формулою:

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i}$$

Відповідно до ЦКРП реалізовані всі варіанти процесу подублювання хромового напівфабрикату з відповідною витратою хімічних реагентів (табл. 2). Отримані значення T_{sc} зразків подублюваного напівфабрикату і C_{Cr} наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Результати подублювання хромового напівфабрикату

y_i	Експериментальна точка									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
y_1	101	103	98	99	105	107	104	102	101	98
y_2	21,2	19,0	14,3	13,6	18,7	19,2	8,7	9,3	13,6	24,3
y_i	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
y_1	115	103	100	106	117	117	118	116	118	118
y_2	25,6	8,5	19,3	10,2	9,7	9,6	9,1	11,3	9,3	9,0

Коефіцієнти моделі (1) визначали методом найменших квадратів [19] у матричній формі:

$$B = (F^T F)^{-1} F^T Y = D F^T Y,$$

де B – вектор шуканих коефіцієнтів моделі; F – матриця експериментальних даних плану X , узагальнена видом моделі $\tilde{f}^T(\bar{x})$ при $\bar{x} = \|x_1, x_2, x_3\|$; T – операція транспонування матриці; «-1» – операція знаходження оберненої матриці; D – дисперсійна матриця; Y – вектор-колонка залежної змінної.

Похибка експерименту $s_{експ}^2$ розраховується з використанням експериментальних точок центру плану за формулою:

$$s_{експ}^2 = \frac{1}{n_0 - 1} \sum_{i=1}^{n_0} (y_{i0} - \bar{y}_0)^2 \text{ при } \bar{y}_0 = \frac{1}{n_0} \sum_{i=1}^{n_0} y_i$$

Значущість коефіцієнтів математичної моделі перевіряється за критерієм Ст'юдента відповідно з формулою:

$$t\{b_j\} = \frac{|b_j|}{s\{b_j\}} > t_{\text{табл}} [q; f_{\text{експ}}] \text{ при } s\{b_j\} = \sqrt{d_{jj} s_{\text{експ}}^2},$$

де q – рівень значущості критерію; $f_{\text{експ}} = n_0 - 1$ – число ступенів свободи; d_{jj} – відповідний діагональний елемент дисперсійної матриці D .

Коефіцієнт моделі вважається значущим у випадку розрахункового значення критерію Ст'юдента більшого за табличне. Слід відзначити, що у випадку незначущості коефіцієнта b_{ii} інші коефіцієнти b_{ij} і вільний член b_0 перераховуються. Після виключення незначущих коефіцієнтів адекватність моделі визначається за критерієм Фішера. Для цього розраховується дисперсія адекватності за формулою:

$$s_{\text{ад}}^2 = \frac{s_{\text{зал}} - s_{\text{експ}}}{f_{\text{ад}}} \text{ при } s_{\text{зал}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-l},$$

де $f_{\text{ад}} = f_{\text{зал}} - f_{\text{експ}}$, $f_{\text{зал}} = n - l$ – число ступенів свободи дисперсії відповідно адекватності та залишкової.

У подальшому перевіряється адекватність моделі:

$$F_p = \frac{s_{\text{ад}}^2}{s_{\text{експ}}^2} \geq F_{\text{табл}} [q; f_{\text{ад}}; f_{\text{експ}}],$$

де $F_p, F_{\text{табл}}$ – розрахункове і табличне значення критерію Фішера.

Після комп'ютерного розрахунку ЦКРП коефіцієнти математичних моделей b_j і відповідні розрахункові значення коефіцієнтів Ст'юдента $t\{b_j\}$ наведені в табл. 4, а їх параметри адекватності в табл. 5.

Таблиця 4

Коефіцієнти моделей і розрахункові значення критерію Ст'юдента

Коефіцієнт	Модель \hat{y}_1		Модель \hat{y}_2	
	b_j	$t\{b_j\}$	b_j	$t\{b_j\}$
b_0	117,2247620	–	9,8189344	–
b_1	<i>0,1495067</i>	<i>0,6600782</i>	–1,0028727	4,2493510
b_2	2,4302294	10,7295589	4,8244023	20,4418564
b_3	–1,9846371	8,7622509	2,3736515	10,0575867
b_{12}	<i>–0,6250000</i>	<i>1,2371792</i>	<i>–0,4124999</i>	<i>0,7836437</i>
b_{13}	<i>–0,3750000</i>	<i>0,7423075</i>	<i>–0,1125000</i>	<i>0,2137210</i>
b_{23}	<i>0,1250000</i>	<i>0,2474358</i>	<i>–0,3375003</i>	<i>0,6411638</i>
b_{11}	–6,4033875	49,5055046	2,3613114	17,5202065
b_{22}	–3,0374589	23,4830284	2,4676027	18,3088551
b_{33}	–5,1633058	39,9182549	9,8189344	4,2493510

Примітка. Незначущі коефіцієнти моделей виділені курсивом.

Таблиця 5

Оцінка адекватності моделей експериментальним даним

Показник	Модель	
	\hat{y}_1	\hat{y}_2
Похибка експерименту – $s_{експ}^2$	0,7	0,7599999
Критерій Ст'юдента табличний – $t_T(4, 5\%)$	2,776	2,776
Дисперсія адекватності – $s_{ад}^2$	3,428609	2,471585
Критерій Фішера розрахунковий F_p – табличний $F_{табл}[5\%; f_{ад}; f_{експ}]$	4,898013 6 (9 ; 4)	3,252086 6,04 (8 ; 4)

Таким чином, отримана математична модель адекватно описує процес подублювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення.

Наведена математична модель (2) була використана для оптимізації дослідженого процесу.

$$\begin{cases} \hat{y}_1 = 117,2248 + 2,430229x_1 - 1,984637x_3 - 6,403388x_{11} - 3,037459x_{22} - 5,163306x_{33} \\ \hat{y}_2 = 9,818934 - 1,002873x_1 + 4,824402x_2 + 2,373652x_3 + 2,361311x_{11} + 2,467603x_{22} + 1,652693x_{33} \end{cases} \quad (2)$$

Для цього на основі отриманої математичної моделі розв'язуємо задачу багатокритеріальної умовної оптимізації. Оскільки отримана модель включає два параметра оптимізації і кожна з них має три фактора, що впливають на процес подублювання шкіряного напівфабрикату, то для цього використовуємо функцію бажаності Харрінгтона [19]:

$$\Phi = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m}, \quad (3)$$

де m – кількість залежних змінних, що впливають на процес подублювання напівфабрикату;

d_i ($i = 1, 2, \dots, m$) – часткова функція бажаності i -го показника y_i , що набуває значення в інтервалі $[0; 1]$, визначається за формулою:

$$d_i = \exp[-\exp(-y'_i)], \quad (4)$$

де y'_i – безрозмірне значення показника якості процесу наповнювання напівфабрикату y_i , що визначається за лінійною залежністю:

$$y'_i = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i \quad (5)$$

Коефіцієнти $b_0^{(i)}$, $b_1^{(i)}$ згідно з формулою (5) визначаються з систем рівнянь:

$$\begin{cases} y_i^{гірше} = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i^{гірше} \\ y_i^{краще} = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i^{краще} \end{cases}, \quad (i = 1, 2, \dots, m), \quad (6)$$

де $y_i^{гірше}$, $y_i^{краще}$ – відповідно гірше і краще значення критерію якості шкіряного напівфабрикату y_i , що встановлюється дослідником; $y_i^{гірше}$, $y_i^{краще}$ – гірше і краще значення безрозмірного критерію, що визначаються на підставі формули (4) за залежностями:

$$y_i^{гірше} = -\ln(-\ln d_{гірше}), \quad y_i^{краще} = -\ln(-\ln d_{краще}), \quad (7)$$

де $d_{гірше}$ і $d_{краще}$ – гірше і краще значення часткових функцій бажаності (10), що на практиці, зазвичай, приймають відповідно значення 0,2 і 0,8.

Максимум функції бажаності Φ , побудованої за формулою (3), відповідає оптимальному режиму процесу подублювання напівфабрикату \bar{x}^{opt} з найкращими компромісними значеннями вихідних змінних y_i ($i = 1, 2, \dots, m$). Використовуючи отриману математичну модель (2) і формули функції бажаності (3)–(7) за методом сканування в межах $[-1,68; +1,68]$ знаходимо оптимальні значення виконання процесу подублювання напівфабрикату, що наведені в табл. 6.

Таблиця 6

Результат оптимізації процесу за методом сканування

i	Координати точки оптимуму		Вхідні параметри оптимізації		Оптимальне значення вихідної змінної y_i
	x_i	X_i	$y_i^{гірше}$	$y_i^{краще}$	
1	0,0600001	0,618	100	118	116,7132474
2	-0,1999999	1,14	24	9	8,3240777
3	-0,3099999	33,5	–	–	–
Функція бажаності* 0,7940845					

Примітка. * Кількість розрахунків значень функції бажаності 37933056

Для визначення інтервалів витрат хімічних реагентів процесу подублювання напівфабрикату необхідно знайти оптимальну ділянку виконання технологічного процесу. Для цього спочатку визначаємо компромісну ділянку процесу, тобто всі можливі значення факторів процесу при яких одночасно вихідні змінні набувають значень в заданих інтервалах (табл. 6). При цьому оптимальною ділянкою для виконання процесу подублювання напівфабрикату (рис. 1) вважається компромісна ділянка, в якій нанесені ізолінії функції бажаності. Рухаючись в оптимальній ділянці в сторону більших значень функції бажаності значення факторів і показників якості подубленого шкіряного напівфабрикату покращуються. Слід зауважити, що побудова оптимальної ділянки виконана в програмі STAT-SENS [20]. Як видно з рисунка інтервали зміни оптимальних значень факторів знаходяться в межах кодованих значень: $x_1 = 0,05\text{--}0,07$; $x_2 = -0,3\text{--}0,1$; $x_3 = -0,36\text{--}0,26$.

Отже, оптимальні значення витрат хімічних реагентів у процесі подублювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення будуть складати, % маси напівфабрикату: АКЕА ПНК 0,62; ОСХ 1,14 основністю 33,5%. При цьому показники якості процесу подублювання напівфабрикату набувають значень: температура гідротермічної стійкості – 116,7 °С; концентрація Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині – 8,32%. Аналіз результатів дослідження процесу подублювання напівфабрикату хромового дублення з використанням АКЕА ПНК свідчить про раціональне використання сполук хрому в технологічному процесі. Отриманий напівфабрикат характеризується досить високою температурою гідротермічної стійкості, що забезпечує подальше ефективне проведення наповнювально-жирувальних процесів при формуванні еластичної шкіри широкого асортименту. Разом з тим раціональне використання основних сполук хрому може свідчити про екологічне спрямування процесу подублювання при реалізації розробленої технології.

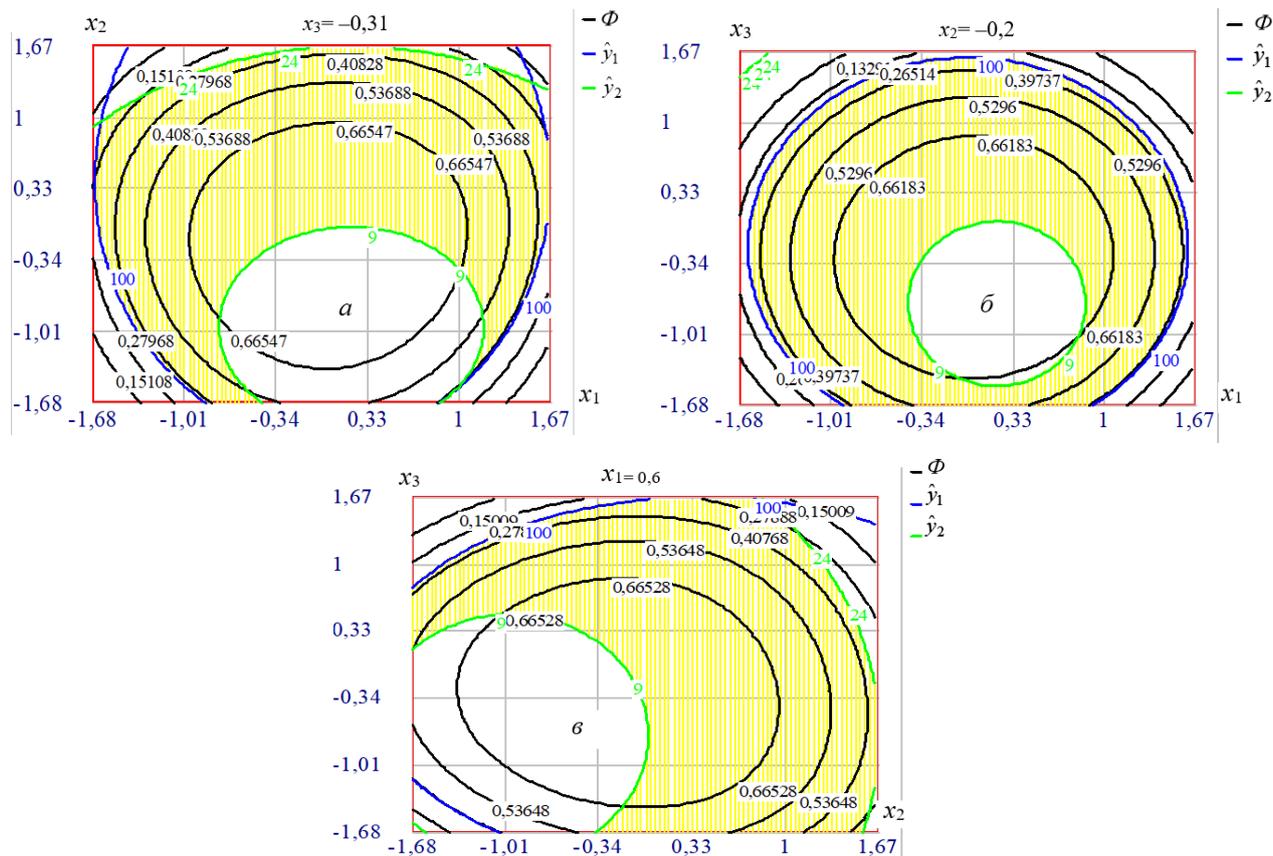


Рис. 1. Оптимальна ділянка процесу подублювання в координатах: а – x_1Ox_2 ; б – x_1Ox_3 ; в – x_2Ox_3

Висновки. Досліджено процес подублювання напівфабрикату хромового дублення з сумісним використанням основного сульфату хрому і алкілкарбоксиетаноламіну моноетаноламіну та природних нафтових кислот на основі реалізації центрального композиційного ротатбельного плану другого порядку. Встановлені суттєві фактори, що впливають на якісні показники напівфабрикату. Проведено оптимізація процесу подублювання напівфабрикату методом сканування з використанням математичного опису і функції бажаності Харрінгтона. Розраховані оптимальні значення параметрів подублювання хромового напівфабрикату, що забезпечують отримання бажаних показників його якості з використанням комп'ютерних програм. При цьому витрати основного сульфату хрому основністю 33,5% становлять 1,14% при витраті алкілкарбоксиетаноламіну моноетаноламіну та природних нафтових кислот 0,62% маси напівфабрикату. Отриманий шкіряний напівфабрикат характеризується температурою гідротермічної стійкості – 117 °С при залишковій концентрації Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині – 8,32%. Розроблена технологія подублювання напівфабрикату хромового дублення забезпечує отримання напівфабрикату з підвищеною гідротермічною стійкістю і подальше ефективне формування еластичної шкіри. Отримані результати дослідження можуть бути використані при розробленні нових технологій виробництва шкір широкого асортименту.

References

1. Sundar, V. J., Raghava Rao, J., & Muralidharan, C. (2002). Cleaner chrome tanning – emerging options.

Література

1. Sundar V. J., Raghava Rao J., Muralidharan C. Cleaner chrome tanning – emerging options. *Journal of Cleaner Production*. 2002. No. 10 (1).

- Journal of Cleaner Production*, 10(1), 69–74. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(01\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(01)00015-4).
2. Ahmed, D., Maraz, K. M., & Khan, R. A. (2021). Prospects and challenges of chrome tanning: approach a greener technology in leather industry. *Scientific Review*, 7(3), 42–49. DOI: <https://doi.org/10.32861/sr.73.42.49>.
3. Zhang, C., Xia, F., Long, J., & Peng, B. (2017). An integrated technology to minimize the pollution of chromium in wet-end process of leather manufacture. *Journal of Cleaner Production*, 154, 276–283. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.216>.
4. Mella, B., Glanert, A. C., & Gutterres, M. (2015). Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 195–201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.007>.
5. de Aquim, P. M., Hansen, É., & Gutterres, M. (2019). Water reuse: An alternative to minimize the environmental impact on the leather industry. *Journal of environmental management*, 230, 456–463. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.077>.
6. Liu, M., Ma, J., Lyu, B., Gao, D., & Zhang, J. (2016). Enhancement of chromium uptake in tanning process of goat garment leather using nanocomposite. *Journal of Cleaner Production*, 133, 487–494. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.156>.
7. Ma, J., Lv, X., Gao, D., Li, Y., Lv, B., & Zhang, J. (2014). Nanocomposite-based green tanning process of suede leather to enhance chromium uptake. *Journal of Cleaner Production*, 72(1), 120–126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.016>.
8. Venba, R., Kanth, S., & Chandrababu, N. (2008). Novel approach towards high exhaust chromium tanning – Part 1: Role of enzymes in the tanning process. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 103(12), 401–411. URL: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/3096/2368>.
9. Jayakumar, G., Sathish, M., Aravindhan, R., & Raghava-Rao, J. (2016). Studies on the use of bi-functional enzyme for leather making. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 111(12), 455–460. <https://www.journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/3659>.
10. Biškauskaitė, R., Valeikienė, V., & Valeika, V. (2021). Enzymes for Leather Processing: Effect on Pickling and Chroming. *Materials*, 14(6), 1480. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14061480>.
- P. 69–74. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(01\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(01)00015-4).
2. Ahmed D., Maraz K. M., Khan R. A. Prospects and challenges of chrome tanning: approach a greener technology in leather industry. *Scientific Review*. 2021. No. 7 (3). P. 42–49. DOI: <https://doi.org/10.32861/sr.73.42.49>.
3. Zhang C., Xia F., Long J., Peng B. An integrated technology to minimize the pollution of chromium in wet-end process of leather manufacture. *Journal of Cleaner Production*. 2017. No. 154. P. 276–283. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.216>.
4. Mella B., Glanert A. C., Gutterres M. Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse. *Process Safety and Environmental Protection*. 2015. No. 95. P. 195–201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.007>.
5. de Aquim P. M., Hansen É., Gutterres M. Water reuse: An alternative to minimize the environmental impact on the leather industry. *Journal of environmental management*. 2019. No. 230. P. 456–463. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.077>.
6. Liu M., Ma J., Lyu B., Gao D., Zhang J. Enhancement of chromium uptake in tanning process of goat garment leather using nanocomposite. *Journal of Cleaner Production*. 2016. No. 133. P. 487–494. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.156>.
7. Ma J., Lv X., Gao D., Li Y., Lv B., Zhang J. Nanocomposite-based green tanning process of suede leather to enhance chromium uptake. *Journal of Cleaner Production*. 2014. No. 72 (1). P. 120–126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.016>.
8. Venba R., Kanth S., Chandrababu N. Novel approach towards high exhaust chromium tanning – Part 1: Role of enzymes in the tanning process. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2008. No. 103 (12). P. 401–411. URL: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/3096/2368>.
9. Jayakumar G., Sathish M., Aravindhan R., Raghava-Rao J. Studies on the use of bi-functional enzyme for leather making. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2016. No. 111 (12). P. 455–460. URL: <https://www.journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/3659>.
10. Biškauskaitė R., Valeikienė V., Valeika V. Enzymes for Leather Processing: Effect on Pickling and Chroming. *Materials*. 2021. No. 14 (6), Art. 1480. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14061480>.

11. Silambarasan, S., Aravindhan, R., Raghava Rao, J., & Thanikaivelan, P. (2015). Waterless tanning: Chrome tanning in ethanol and its derivatives. *RSC Advances*, 5(82), 66815–66823. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA11740B>.
12. Maistrenko, L. A., Andreieva, O. A., & Koliada, M. K. (2013). Doslidzhennia protsesu khromovoho dublennia iz zastosuvanniam polimernoho materialu – pokhidnoi maleinovoï kysloty [Research into the chrome tanning process using a polymeric material – a maleic acid derivative]. *Tekhnologii ta dizain – Technologies and design*, 4(9), 1–11. http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2013_4_7 [in Ukrainian].
13. Rezanova, V., Shchotkina, V., & Tsebrenko, M. (2014). Planning the experiment and optimization of the content of nanoaddition in polypropylene monothreads. *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnologii ta dizainu – Bulletin of the Kyiv National University of Technology and Design*, 2(76), 42–47. URL: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/965>.
14. Ivanov, S. V., Trachevskiy, V. V., Hetmanchuk, Yu. P., Mokrynska, O. V., & Hrushak, Z. V. (2006). Optymizatsiia skladu polimernykh kompozytsii metodom matematychnoho planuvannia [Optimization of the composition of polymer compositions using the method of mathematical planning]. *Visnyk NAU – Bulletin of the NAU*, (4), 199–201. URL: <https://jrnل.nau.edu.ua/index.php/visnik/article/view/1425> [in Ukrainian].
15. Sapronov, O. O. (2014). Optymizatsiia skladu zakhysnykh pokryttiv dlia elementiv SEU metodom matematychnoho planuvannia eksperymentu [Optimization of the composition of protective coatings for elements of ship power plants using the method of mathematical planning of the experiment]. *Naukovyi visnyk Khersonskoi derzhavnoi morskoi akademii – Scientific Bulletin of the Kherson State Maritime Academy*, (1), 237–248. URL: <http://sehirlidaye.bagcam.az/nvksma/article/view/414/214> [in Ukrainian].
16. Kondratiuk, O. V., & Kasian, E. Ye. (2017). Rozrobka skladiv pokryvnykh kompozytsii dlia ozdoblennia naturalnykh shkir [Development of coating compositions for finishing natural leather]. *Visnyk KhNU. Tekhnichni nauky – Bulletin of KhNU. Technical Sciences*, (6), 255–262. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchnu_tekh_2017_6_43 [in Ukrainian].
17. Danylkovych, A. H. (2006). *Praktykum z khimii i tekhnologii shkiry ta khutra: navch. posib.* [Workshop on chemistry and technology of leather and fur]. 2nd ed., rev. and enl. Kyiv: Feniks. 340 p. [in Ukrainian].
18. Statiukha, H. O., Skladanyi, D. M., & Bondarenko, O. S. (2011). *Vstup do planuvannia optymalnoho eksperymentu: navch. posib.* [Introduction to Optimal
11. Silambarasan S., Aravindhan R., Raghava Rao J., Thanikaivelan P. Waterless tanning: Chrome tanning in ethanol and its derivatives. *RSC Advances*. 2015. No. 5 (82). P. 66815–66823. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA11740B>.
12. Майстренко Л. А., Андреева О. А., Коляда М. К. Дослідження процесу хромового дублення із застосуванням полімерного матеріалу – похідної малеїнової кислоти. *Технології та дизайн*. 2013. №. 4(9). С. 1–11. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2013_4_7.
13. Rezanova V., Shchotkina V., Tsebrenko M. Planning the experiment and optimization of the content of nanoaddition in polypropylene monothreads. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2014. No. 2 (76). P. 42–47. URL: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/965>.
14. Иванов С. В., Трачевський В. В., Гетьманчук Ю. П., Мокринська О. В., Грушак З. В. Оптимізація складу полімерних композицій методом математичного планування. *Вісник НАУ*. 2006. No. 4. С. 199–201. <https://jrnл.nau.edu.ua/index.php/visnik/article/view/1425>.
15. Сапронов О. О. Оптимізація складу захисних покриттів для елементів суднових енергетичних установок методом математичного планування експерименту. *Науковий вісник Херсонської державної морської академії*. 2014. No. 1. С. 237–248. URL: <http://sehirlidaye.bagcam.az/nvksma/article/view/414/214>.
16. Кондратюк О. В., Касьян Е. Є. Розробка складів покryвних композицій для оздоблення натуральних шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2017. No. 6. С. 255–262. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchnu_tekh_2017_6_43.
17. Данилкович А. Г. *Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. 2-ге вид., перероб. і доп.: навч. посібник*. Київ: Фенікс, 2006. 340 с.
18. Статюха Г. О., Складаний Д. М., Бондаренко О. С. *Вступ до планування оптимального експерименту: навч. посібник*. Київ: ІВЦ "Політехніка", 2011. 124 с.

Experiment Design: A Tutorial]. Kyiv: IVTs "Politekhnika". 124 p. [in Ukrainian].

19. Danylkovych, A. H., & Zlotenko, B. M. (2017). Metodolohiia naukovykh doslidzhen z osnovamy intelektualnoi vlasnosti: pidruchnyk [Scientific Research Methodology with Fundamentals of Intellectual Property: Textbook]. Kyiv: Feniks. 433 p. [in Ukrainian].

20. Statyukha, G., Kamal, M., & Petran, A. (1998). The application of CAE in Polymer Processing System. Paper presented at the CHISA '98, Prague, Process System Eng.

19. Данилкович А. Г., Злотенко Б. М. Методологія наукових досліджень з основами інтелектуальної власності: підручник. Київ: Фенікс, 2017. 433 с.

20. Statyukha G., Kamal M., Petran A. The application of CAE in Polymer Processing System. Paper presented at the CHISA '98, Prague, Process System Eng., 1998.

DANYLKOVYCH ANATOLII

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Department of Biotechnology, Leather and Fur,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine

<https://orcid.org/0000-0002-5707-0419>

Scopus Author ID: 55339122700

E-mail: ag101@ukr.net

OKHMAT OLENA

PhD of Technical Sciences, Associate Professor,
Department of Biotechnology, Leather and Fur,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine

<https://orcid.org/0000-0003-0927-8706>

Scopus Author ID: 57194089217

E-mail: oxmat.ou@knuutd.edu.ua

Anatolii DANYLKOVYCH, Olena OKHMAT

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

OPTIMIZATION OF THE RETANNING PROCESS OF CHROME SEMIFINISHED LEATHER USING ALKYL CARBOXYETHANOLAMINE

Purpose. Optimization of the retanning process of chrome-tanned leather semifinished product with chromium compounds using alkylcarboxyethanolamine monoethanolamine and natural naphthenic acids (ACEA NNA) through mathematical modeling.

Methodology. A mathematical description of the retanning process of the chrome-tanned semifinished product with basic chromium sulfate was obtained based on the implementation of a central composite rotatable second-order design. The retanning process was optimized by the scanning method using the mathematical description and Harrington's desirability function. For this purpose, partial desirability functions were determined based on predefined worst and best compromise values of the output variables. A compromise region bounded by isolines within the established intervals () for the i output variables ($i = 1, 2$) was constructed. The compromise region, with isolines of the desirability function plotted from zero to one, represents the optimal zone.

Findings. The process of retanning chrome-tanned semifinished leather using basic chromium sulfate together with alkylcarboxyethanolamine monoethanolamine and natural naphthenic acids was studied. Optimization of the process was performed using the obtained mathematical model and Harrington's desirability function. Significant factors affecting the quality indicators of the semifinished product were identified. As a result of the calculations using computer programs, optimal retanning parameters for chrome semifinished leather were determined to achieve the desired quality indicators. In this case, the consumption of basic chromium sulfate with a basicity of 33.5% was 1.14%, while the consumption of ACEA NNA was 0.62% of the semifinished product mass. The resulting leather semifinished product was characterized by a hydrothermal stability temperature of 117 °C and a residual Cr₂O₃ concentration in the spent solution of 8.32%.

Originality. The technology of retanning chrome-tanned semifinished leather with basic chromium sulfate and ACEA NNA, due to the established optimal consumption rates, ensures the production of a semifinished product with enhanced hydrothermal stability.

Practical value. The developed optimal retanning technology for chrome-tanned semifinished leather provides a semifinished product with improved hydrothermal stability and allows for the further efficient formation of elastic leather. The obtained research results can be applied in the development of new technologies for producing leather of a wide assortment.

Keywords: chrome-tanned leather semifinished product; retanning with basic chromium sulfate; mathematical model; Harrington's desirability function; multicriteria optimization.