

УДК 675.026.265

А. Данилкович, Р. Луцик, О. Жигоцький

Київський національний університет технологій та дизайну

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України

ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ ПРИ ФОРМУВАННІ КАПІЛЯРНО-ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ ШКІРИ

© Данилкович А., Луцик Р., Жигоцький О., 2002

Розробка нових технологій дає змогу ефективно впливати на формування капілярно-пористої структури шкіри, її властивості, а також масо-і енергозбереження при її виробництві. Розроблена і впроваджена у виробництво маловідхідна технологія одержання шкіряного напівфабрикату із сировини великої рогатої худоби дає змогу скоротити витрату шкіряної сировини на 5 т на 1 млн. dm^2 готового продукту порівняно з традиційною технологією, а також витрати теплової енергії при вакуумному і конвективному сушінні відповідно на 2,9 і 20,0 ГДж.

The developing of new technologies gives a chance to influence effectively upon leather capillary-porous structure, its properties and its production on mass saving and energy saving. The small waste technology of semi manufactured skin from big horned cattle has been developed and put into operation. The designed technology permits to decrease heat energy expenditure under leather manufacturing of 1 mln. dm^2 till 2,9 GJ during vacuum convection drying and 20,0 GJ during convection drying as well leather raw material economy fill 5 ton in comparing with the traditional technology.

Розробка ресурсоенергоощадних технологій останнім часом набуває особливо актуального значення в зв'язку з дефіцитом енергії, сировини і необхідністю підвищення продуктивності технологічних процесів. У виробництві шкіри сушіння, що завершує формування шкіри, характеризується значним споживанням енергії. Це зумовлено необхідністю видалення значної кількості води з гідрофільного колагенового напівфабрикату та особливостями його структури.

Метою роботи є розробка енергоресурсоощадної технології виробництва еластичної шкіри для верху взуття з одночасним формуванням капілярно-пористої структури шкіри при виділенні вологи з напівфабрикату.

Об'єктом дослідження були шкіри великої рогатої худоби, що пройшли відмочувально-зольні та підготовчі процеси. Технологія дублення напівфабрикату підвищених товщин, що розроблялась, відрізнялась від традиційної [1] істотним зменшенням співвідношення води і напівфабрикату при кислотно-сольовій обробці, що дало можливість зменшити витрату хімічних матеріалів. Після обробки напівфабрикату емульсією електролітостійкого жирувального матеріалу виконувалось дублення хромовим дубителем аніонної початкової форми, що дало змогу підвищити ступінь його поглинання при 45 %-й економії, зменшити витрату води у 5 разів, кислоти у 2 рази, сполук хрому у відпрацьованих рідинах більше ніж у 30 разів, скоротити тривалість процесу на 40...60 %. Поряд з цим, виконано наповнення з використанням модифікованих дисперсій полімерів [2] при частковій заміні рослинних і синтетичних наповнювачів в фарбувально-жирувальних процесах дало можливість отримати

напівфабрикат товщиною 2,0...2,2 мм з однорідною капілярно-пористою структурою на топографічних ділянках шкіри. Після відтискання вільної вологи на валкових машинах до 55...58 % шкіряний напівфабрикат висушувався з використанням вакуумних сушарок "Incoma TM-3" (Італія) з трьома столами площею 4x2,5 м кожна і сумарною витратою теплової енергії 0,6 ГДж/год. Сушіння виконували протягом 5...6 хв при температурі плит 80...85 °С і залишковому тиску 93...100 кПа. Після вакуумного сушіння напівфабрикат з вологістю 26...30 % направлявся на конвективне сушіння, яке виконується при 30...60 °С в сушарці тунельного типу моделі "Windy 2200/26" (Італія) з 304 жердинами, фактичною витратою теплової енергії 2,268 ГДж/год протягом 1–2 год.

Вологообмінні властивості зразків шкіри та питому теплоту випаровування зв'язаної вологи в інтервалі вологості 50...10 % визначали термогравікалориметричним (ТГК) методом [2] при 50 °С (табл.1).

Таблиця 1

Вологообмінні властивості та питомі теплоти випаровування хромової шкіри для верху взуття

Вид зв'язку вологи в шкірі	Кількість вологи в шкірі W, %	Питома теплота випаровування q_c , кДж/кг	Технологічний метод зневоднювання
Загальна вологосміність	64-70	--	
Вільна волога	15-20	2263	Віджимання
Гігроскопічна волога	20-30	2540	Сушіння вакуумне
Волога полімолекулярної адсорбції:			
у полішарах	18-26	2780	
у моношарі	8-12	3510	Конвективне
	10-14	3750	не видаляється

Ефективність розробленої технології оцінювали, визначаючи витрати тепла на видалення вологи з напівфабрикату хромового дублення, отриманого в промислових умовах на ЗАТ "Чинбар", м. Київ. При вакуумному сушінні витрату теплової енергії розраховано за формулою:

$$H = \frac{S \cdot h_T \cdot \tau_a}{S_c \cdot k},$$

де H – витрата теплової енергії на сушіння шкіряного напівфабрикату, ГДж; S – площа готової шкіри, м²; h_T – витрата теплової енергії для обігрівання 1 стола вакуумної сушарки згідно з технічними даними, ГДж/год; τ_a – час вакуумного сушіння напівфабрикату, розташованого на одному столі, год; S_c – площа стола вакуумної сушарки, м²; k – коефіцієнт фактичного використання площі стола (відповідно в маловідхідній і традиційній технології 0,65 і 0,71). При конвективному сушінні теплову енергію розраховано з врахуванням кількості вологи, що видаляється з напівфабрикату на цій стадії та питомої теплоти випаровування зв'язаної вологи, визначеної ТГК-методом. Фактичні витрати теплової енергії розраховані на основі реальних даних підприємства за формулою:

$$h_{\phi} = V \times 1,15 \cdot 10^{-3} \times 24,64 \times \tau_{\phi} \times S / s,$$

де V – об'єм газу, що витрачається в сушарці в одиницю часу, м³/год; $1,15 \cdot 10^{-3}$ – коефіцієнт переведення об'єму газу в умовне паливо, т/м³; 24,64 – коефіцієнт переведення умовного палива в теплову енергію, ГДж/год; $\tau_{\text{ф}}$ – фактичний час сушіння напівфабрикату, год; s – площа шкіри одноразового завантаження сушарки, м².

Колаген шкір тварин містить до 70 % вологи, яка органолептично не відчувається, свідчить про високу його гідрофільність та досить міцний зв'язок вологи з елементами структури білка. У технологічних процесах вміст вологи у напівфабрикаті змінюється в значних межах. Це відбувається внаслідок істотних структурних змін складу напівфабрикату при вимиванні полісахаридів і розчинних білків на першій стадії обробки та заміщення частини вільної вологи хімічними матеріалами, такими, як дубителі, жирувальні та наповнювальні матеріали тощо. Характер зміни вмісту вологи в колагені на різних стадіях обробки, включаючи сушіння напівфабрикату, свідчить про наявність значної розбіжності в міцності утримання вологи колагеном.

Після видалення вільної вологи з пор напівфабрикату в ньому залишається гігроскопічна волога, основна маса якої, разом з вологою макро- і мікрокапілярів з радіусами, відповідно, $r \geq 1 \cdot 10^{-7}$ м і $r \leq 1 \cdot 10^{-7}$ м [3], видалається при подальшій її десорбції. Для подолання енергії взаємодії вологи з матеріалом, яка зростає у міру зменшення товщини шарів у мікрокапілярах та зменшення радіусів капілярів і наближається до енергії зв'язку вологи полімолекулярної адсорбції з колагеном, необхідні все більші затрати енергії на її десорбцію.

Волога полімолекулярної адсорбції, особливо у моношарі, на відміну від інших видів зв'язку, практично не може повністю видалитись з колагену, оскільки вона утворює міцні зв'язки фізико-хімічної природи з іонізованими групами колагену [4], передовсім, по гідрофільних ділянках. Адсорбційна волога в моношарі існує у вигляді кластерних утворень [5] з ефективною упаковкою молекул, роль яких в утворенні сорбційних шарів на гідрофобних ділянках структури колагену істотно зростає у зв'язку зі зменшенням енергії взаємодії води з колагеном. Водневі зв'язки перетворюються в компактнішу форму з ефективнішою упаковкою молекул води.

Насправді механізм видалення вологи з шкіряного напівфабрикату є складнішим, тому що сушіння починається після виконання ряду технологічних процесів, пов'язаних зі значним заміщенням вільної вологи колагену на дубильні, жирувальні й наповнювальні матеріали, що впливатиме на кінетику та енергетику сушіння напівфабрикату. Хімічні матеріали дифундують в мікрокапіляри і міжмікрофібрилярні проміжки. Цьому сприяє зростання капілярного тиску, який може досягати 30 МПа [6]. Жирувальні матеріали проникають в міжфібрилярні проміжки і викликають диспергування волокон колагену. Поряд з цим при зменшенні вмісту вологи в напівфабрикаті під час сушіння відбувається їх агломерація з утворенням зв'язків, міцність яких, звичайно, не повинна перевищувати напруження, що виникають при механічних обробках для досягнення необхідної щільності та зменшення втрат площі при усадці. Тому сушіння необхідно виконувати при таких температурно-часових параметрах, щоб на поверхні пучків колагенових волокон, що утворюють стінки пор і капілярів, не зникав гідратний шар молекул води, який сприяє дифузії вологи з об'єму волокон та переходу її в довкілля. Завдяки використанню електролітостійких жирувальних матеріалів перед дубленням і подовженням періоду їх взаємодії з напівфабрикатом досягається глибша їх дифузія у волокнисту структуру колагену і рівномірніший розподіл в напівфабрикаті, що дає можливість зменшити витрати дефіцитної сировини на 5 т на 1 млн. дм² шкіри і, відповідно, зекономити енерговитрати, у зв'язку зі зменшенням об'єму вологи, що видалається під час сушіння (табл. 2).

Витрата тепла на сушіння 1 млн.дм² шкіри для верху взуття

Показник	Технологія	
	Маловідхідна	традиційна
Витрата сировини, т	67,3	73,3
Напівфабрикат після стругання, т	26,9	29,3
Видалення вологи, т, при сушінні: вакуумному	8,600	8,800
конвективному	2,200	3,280
Витрата тепла, ГДж, при сушінні: вакуумному:		
розраховано за технічними даними сушарки	28,300	30,760
фактично	33,500	36,400
Конвективному:		
розраховано за експериментальними даними	8,130	12,140
фактично	40,830	60,940

Аналіз наведених даних свідчить про те, що при виробництві 1 млн. дм² шкір для верху взуття за розробленою маловідхідною технологією об'єм вологи, яка видаляється при сушінні, зменшується на 1300 кг порівняно з традиційною технологією. Під час вакуумного сушіння до вологості 26 % напівфабрикату, отриманого за маловідхідною технологією, видаляється вологи у 3,2 раза більше щодо конвективного сушіння, в той час як це співвідношення для традиційної технології, за якою передбачено сушіння напівфабрикату до 30 %-ї вологості, становить 2,7 раза. В зв'язку з тим, що затрати теплової енергії при вакуумному сушінні напівфабрикату маловідхідної технології є меншими, а вологи при вакуумному сушінні видаляється більше, то відповідно зменшаться витрати енергії при конвективному сушінні.

Порівняння фактичних розрахунків витрат теплової енергії на стадіях вакуумного та конвективного сушіння показує, що ефективність використання теплової енергії в другому випадку є меншою у 4,3 раза. Великі витрати теплової енергії при конвективному сушінні зумовлені невикористанням теплового ефекту попереднього вакуумного сушіння і необхідністю повторного нагрівання до 60 °С. Внаслідок усадкових напружень зменшується площа напівфабрикату при його охолодженні. Невисока ефективність використання теплової енергії також зумовлена неритмічною переробкою шкіряної сировини невеликими партіями і, як результат, – неповним завантаженням конвективної сушарки. Внаслідок порівняно різкого підвищення температури на першій стадії конвективного сушіння при вологості шкіри близькій до 26 %, значно нагріваються зовнішні шари напівфабрикату, відзначаються втрати гігроскопічної вологи з мікрокапілярів та вологи полімолекулярної адсорбції з поверхневих шарів його структурних елементів, що супроводжується різким зменшенням діаметрів капілярів, сповільненням дифузії вологи з глибинних шарів напівфабрикату. Внаслідок цього може підвищуватись жорсткість шкіри з втратою її площі.

Для запобігання негативних явищ і економії теплової енергії необхідно технологічний процес видалення вологи з шкіряного напівфабрикату виконувати так, щоб безпосередньо після розведення він направлявся на вакуумну, а потім конвективну сушарку з форсованою вентиляцією при температурі близькій до 40 °С з обох боків напівфабрикату. Залежно від товщини шкіри буде швидко видалятися гігроскопічна волога мікрокапілярів аж до адсорбційної вологи моношару без термічного шоку. Оскільки волокниста структура шкіряного напівфабрикату після його механічного розтягування і вакуумного сушіння має при конвективному сушінні температуру середнього шару, вищу щодо зовнішніх шарів, то забезпечується значна дифузія вологи в зовнішнє середовище і, що дуже важливо, еластичність шкіряного напівфабрикату.

Отже аналіз десорбції вологи з колагенової волокнистої структури дав змогу ефективніше виконувати сушіння шкіряного напівфабрикату зі збереженням його капілярно-пористої структури, сформованої на попередніх технологічних стадіях обробки. Розроблена маловідхідна технологія формування шкіри для верху взуття з сировини великої рогатої худоби дала можливість зменшити витрати теплової енергії на 23,0 ГДж при сушінні 1 млн. дм² шкіри і зростанні виходу площі на 7...8 %. Подальше удосконалення сушіння шкіряного напівфабрикату передбачає його розтягування, вакуумне і конвективне сушіння в об'єднаному устаткуванні без значного перепаду температур при видаленні гігроскопічної вологи із мікрокапілярів та вологи полімолекулярної сорбції із ультрамікропор.

1. *Справочник кожевника (Технология) / Н.А.Балберова, А.Н.Михайлов и др. - М. 1986.*
2. *Луцык Р.В., Малкин Е.С., Абаржи И.И. Тепломассообмен при обработке текстильных материалов. - К. 1993.*
3. *Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М. 1984.*
4. *Рапли Дж., Янг П., Толлин Г. Исследование термодинамических и других параметров взаимодействия воды с белками // Вода в полимерах. - М. 1984. - С. 114 -136.*
5. *Стиллинджер Ф. Термодинамические свойства диспергированной воды // Вода в полимерах. - М. 1984. - С. 18 - 31.*
6. *Vaculik J. Verfolgung der Einlagerung von in Fett in die Struktur des Leders wahrend des Fettlickerns und Trocknens // Das Leder. - 1995. - № 2. - S. 28 - 35*

УДК 662.612+662.74

Л. Гапонич

Научно-технический центр угольных энерготехнологий НАН
и Минтопэнерго Украины, г.Киев

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ТЕРМОКОНТАКТНОМ ПИРОЛИЗЕ КАМЕННОГО УГЛЯ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ В СРЕДЕ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

© Гапонич Л., 2002

Досліджено закономірності газовиділення при ТК піролізі кам'яного вугілля у КШ у середовищі продуктів згоряння. Встановлено, що основні закономірності газовиділення при ТК піролізі вугілля ГСШ в інертному середовищі та середовищі продуктів горіння в діапазоні режимних параметрів, які були досліджені, аналогічні. Нижчі значення питомих виходів та констант швидкостей виходу Н₂ та СН₄, які спостерігалися у середовищі СО₂, порівняно з інертним середовищем пов'язані з проходженням проміжних гомогенних реакцій.

We study the laws of gas liberation in the course of thermocontact pyrolysis of bituminous coal in a fluidized bed, in the medium of combustion products. We established that the principal laws of gas liberation in the course of thermocontact pyrolysis of GSSH coal in an inert medium and the medium of combustion products are similar in the investigated range of operating conditions. We suppose that lower values of the specific yields and the rate constants of yield of Н₂ and СН₄, which were observed in the medium of СО₂ as compared with an inert medium, can be explained by the passage of intermediate homogeneous reactions.