

В.П. ПЛАН, В.І. ЛІЩУК, доктори техн. наук, професори
(Київський національний університет технологій та дизайну)
Л.А. САБЛІЙ, д-р техн. наук, професор
(Національний університет водного господарства та природокористування м. Рівне)

Еколого-економічна оцінка технології безхромового дублення шкіри для ортопедичних виробів

В работе показано, что использование соединений фосфония для предварительной обработки голяя перед растительным дублением позволяет исключить из производственного цикла соединения хрома. Экологическую и экономическую эффективность безхромовой технологии дубления оценивали путем расчета предотвращенного ущерба, на основании определения платежей за чрезмерный сброс вредных химических материалов, содержащихся в сточных водах.

Ключевые слова: безхромовое дубление, растительное дубление, соединения фосфония, экономическая эффективность, предотвращенный ущерб.

In the paper is shown that using phosphonium compounds to pretreatment of hides before vegetable tanning to give possible to exclude chromium compounds from the manufacturing process. Ecological and economic efficiency of non-chromium tanning technology evaluated on the basis of calculation for prevented damage, based on the determination of fees for excessive reset of the residues of the harmful chemical materials contained in the waste water.

Keywords: non-chromium tanning, vegetable tanning, phosphonium compounds, economic efficiency, prevented damage.

Вступ

Протягом останніх років у разі розроблення нових технологічних процесів шкіряного виробництва екологічні аспекти є визначальними. Основну увагу дослідники приділяють розробленню нових технологій процесу дублення, під час якого в основному відбувається формування структури напівфабрикату [1]. Найпоширенішим і давно застосовуваним дубителем, що використовується для стабілізації структури колагену, є хромовий дубитель, проте він не надає шкірі достатньої стійкості проти дії поту, прання чи окиснення, відзначається високою токсичністю. Під час дублення не спостерігається повне поглинання хрому із розчинів, навіть у разі застосування сучасних хромзберігаючих технологій (близько 20 % сполук хрому залишаються в стічних водах, що вимагає додаткових засобів для їх очищення). Крім того, нераціонально використовуються білки шкіри. Між тим, колагенвмісні продукти є цінним матеріалом не тільки для шкіряної, а й для багатьох інших галузей промисловості. Це свідчить про необхідність пошуку нових ефективних дубителів, що піддаються біологічній деструкції.

Мета дослідження – розроблення і впровадження у виробництво екологічно орієнтованих технологій процесу дублення на основі нових ефективних дубителів, що піддаються біологічній деструкції за умов отримання шкіри з поліпшеними властивостями.

Об'єкт і методи досліджень

Співробітники кафедри технології шкіри та хутра КНУТД розробили спосіб обробки шкіри, який передбачає використання 2 % сполук фосфонію (THPS) для підготовки голини до дублення замість сполук хрому і основне дублення танідами мімози з витратою 5 % від маси голини з додатковою обробкою сполуками алюмінію у кількості 1% Al₂O₃ від маси напівфабрикату [2]. Цей спосіб забезпечує отримання шкіри з високою температурою зварювання і пружно-пластичними властивостями, які не суперечать вимогам нормативно-технічної документації до лимарно-сідельних і протезних шкір.

Технологія фосфоній-рослинно-алюмінієвого дублення успішно пройшла виробничі випробування за умов дослідного цеху АТ «Чинбар» і впроваджена у виробництво. Для випробувань використали голину ялівки важкої товщиною 5-6 мм, отриману за діючою на підприємстві методикою. Температура зварювання голини становила 52 °С. Всі рідинні обробки здійснювали у підвісному барабані фірми «VALERO» (Італія) об'ємом 1 м³ за постійного його обертання зі швидкістю 8-10

Промивання виконується в два етапи (20 хв кожен) за температури 25 і 35-37 °С з витратою води по 150 % і сульфату амонію 0,3 і 0,5 % відповідно. Знезолування-м'якшення триває 1,5 год за темпе-

ратури 35 °С з витратою, %: води 80-100, сульфату амонію 4, препарату BIOCAL LN – 1. Контроль знезолування – органолептичний: залишається чіткий відбиток пальця на лицевій поверхні шкіри. Потім додають 0,05 % ферментного препарату (тривалість обробки 30 хв). Контроль м'якшення – органолептичний: по відсутності ущільнення в місці згину голини. Промивання провадять за температури 22 °С і РК 2. Загальна витрата води становить 600 %. Воду змінюють тричі (через кожні 15 хв обробки). В кінці промивання рН води становить 7,8.

Пікелювання здійснюють за дослідною технологією, яка, на відміну від заводської, передбачає використання тільки органічних кислот. Витрата матеріалів становить, %: води – 50, хлориду натрію – 5, мурашиної кислоти (техн.) – 1,8. Спочатку протягом 10 хв голину обробляють сольовим розчином густиною 1,055, потім додають 50 % кислоти, через 30 хв – решту. Тривалість постійного обертання – 4 год. Голину залишають на ніч у барабані з режимом обертання 5 хв кожної години. рН відпрацьованого пікельного розчину 3,2-3,5. Повну проп'єльованість голини визначають під час контролю зрізу індикатором бромкрезоловим зеленим.

Підготовка голини до рослинного дублення (як за типовою, так і за методикою підприємства) передбачає проведення хромування та емульсійної обробки. За розробленою технологією голину обробляють сполуками фосфонію. Застосування сполук фосфонію для підготовки голини до дублення серед переваг має низьку акватоксичність трисгідроксиметилфосфін оксиду, який утворюється під час окислення сполук фосфонію через потрапляння останніх в навколишнє середовище.

Підготовку голини до дублення провадять у відпрацьованому пікельному розчині протягом 2,5 год. Витрата THPS становить 3,3 % технічного продукту. Дифузії сполук фосфонію в товщу дерми контролюють селеновим індикатором по жовтому забарвленню зрізу голини. Після цього підвищують рН робочого розчину до 5,2-5,5 бікарбонатом натрію у кількості 3 %, розведеним у воді 1/10 в три прийоми (через 15 хв кожен). Обертання – 40 хв. Температура зварювання фосфонієвого напівфабрикату становить 72-76 °С. Далі здійснюють віджимання одержаного напівфабрикату до вмісту вологи 60 % і стругання на товщину готової шкіри 2-2,2 мм.

Рослинне дублення здійснюють за температури 25 °С і РК 2 з витратою, %: води – 200, рослинного дубителя мімоза – 25 (спочатку додають 15 %, через 2 год – решту). Тривалість обробки становить 24 год з них 8 год за постійного обертання, решта часу – обертання 5 хв кожної години обробки. Відпрацювання дубильного розчину – 100 %. В кінці рослинного дублення рН дорівнює 4,1.

Обробку алюмокалієвими галунами тривалістю 2 год провадять у новому розчині за температури 22 °С з витратою води 200 і алюмокалієвих галунів 20 %. Після цього рН підвищують форміатом натрію 0,5 % до 4,0-4,1. Обертання триває ще 30 хв.

Після пролежування напівфабрикату здійснюють його жирування за типовою методикою виробництва юхти лимарно-сідельної.

Оздоблення напівфабрикату передбачає сушіння на рамах до вмісту вологи 20-22 %, обробку на витягально-м'якшальній машині «Молліса» і підсушування у вільному стані. Отриманий напівфабрикат – наповнений і м'який на дотик за збільшення товщини до 2,8-3 мм, з приемним грифом і пришитим лицем, без відмину і пухливатості. Після обрізання країв і вимірювання площі провадили фізико-механічні випробування і хімічний аналіз напівфабрикату (див. табл. 1).

Еколого-економічну ефективність впровадження безхромової технології оцінювали на підставі розрахунку відверненого збитку на основі визначення розміру платежів за наднормативні скидання залишків шкідливих хімічних матеріалів, що містяться у технологічних рідинах. Обсяг платежів, грн./рік, за збитки від скидання зворотних відпрацьованих рідин з наднормативним вмістом шкідливої речовини шкіряного та хутрового виробництва визначають за формулою [3]:

$$E_{O3} = \Delta Z \cdot B, \quad (1)$$

де $\Delta Z = Z_1 - Z_2$ – збитки шкіряного чи хутрового підприємства від скидання забрудненої промислової води відповідно за діючої і впровадженої технології, грн./млн. дм³ готової продукції; B – річний обсяг випуску продукції після впровадження технології, млн. дм³/рік.

При цьому

$$Z = \sum_{i=1}^m \gamma \cdot \theta \cdot \Delta M_i,$$

де $\gamma = 3 \cdot n$ – константа втрат від заподіяної шкоди оточуючому середовищу, грн./т забруднюючих речовин; Z – базова ставка відшкодування збитків в частках неоподаткованого мінімуму доходів громадян, т; n – неоподаткований мінімум доходів громадян (434,5 грн. ціни 2010 р.), грн.; θ – регіональний коефіцієнт для водного об'єкта [4], який в басейні річки Дніпра (м. Київ, АТ «Чинбар») змінюється від 1,8 до 2,5 (в розрахунках прийнято 1,8); $\Delta M_i = A_i(m_i^{\phi} - m_i^{\circ})$ – приведена маса шкідливих речовин, що містить стічна вода, т/млн.дм³ готової продукції; $A_i = C_{ГДК_i}^{-1}$ – безрозмірний показник відносної небезпеки шкідливої речовини, що відповідає зворотній гранично допустимій концентрації, взятій в мг/м³ [4]; m_i^{ϕ} – середня фактична маса шкідливої речовини, що скидається за промисловою водою, т/млн.дм³ готової продукції; m_i° – маса шкідливої речовини, визначена за її концентрацією у промисловій воді після впровадження розробленої технології чи за дозволеною концентрацією для скидання, т/млн. дм³.

Фактичну масу хрому (III), т, що залишається невикористаною в процесі дублення голини, отриманої з маси сировини, необхідної для 1 млн.дм³ шкіри чи хутра, визначають із залежності:

$$m_{Cr}^{\phi} = m_c \cdot \Delta K \cdot PK \cdot C_{Cr_2O_3} \cdot 0,68421, \quad (3)$$

де m_c – маса шкіряної чи хутрової сировини, яка необхідна для отримання 1 млн.дм³ готової продукції, т/млн.дм³; ΔK – коефіцієнт зміни маси сировини до початку процесу; PK – рідинний коефіцієнт, м³/т; $C_{Cr_2O_3}$ – середня фактична концентрація оксиду хрому (III) у відпрацьованій рідині відповідно до і після впровадження розробленої технології у виробництво за даними підприємства, т/м³; 0,68421 – коефіцієнт перерахування маси оксиду хрому (III) в хром (III). У разі визначення дозволеної для скидання маси хрому (за нормативними даними) указаний коефіцієнт не використовується.

Результати та їх обговорення

З наведених в табл. 1 даних випливає, що шкіри, отримані за дослідною технологією, за показниками пружно-пластичних властивостей і хімічного складу відповідають вимогам Держстандарту.

ТАБЛИЦЯ 1 – Результати виробничих випробувань технології фосфоній-рослинно-алюмінієвого дублення для отримання протезних шкір

Показник	Технологія		ГОСТ
	розроблена	ліюча	1904-82
T_{90} напівфабрикату, °C	98	98	–
Товщина шкіри, мм	2,8–3,0	2,8	2,2–2,8
Межа міцності при розтягуванні, МПа	18,2	20,0	не менше 16,0
Відносне видовження, %:			
– при навантаженні 9,8 МПа	42,0	25,0	15,0–30,0
– при розриванні	69,0	–	–
Вміст, %:			
– вологи	15,8±0,5	12,2	11,0–17,0
– мінеральних речовин	2,4±0,2	–	–
– сполук хрому, Cr ₂ O ₃	–	0,9	0,8–1,6
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	8,5±0,3	10,0	9,0–15,0
– загальних водовимивних речовин	3,4±0,3	4,0	не більше 5,0
Число продубу	40,9	50,0	30,0–50,0
pH хлоркалієвої витяжки	5,0	4,5	4,0–5,5
Гідротермічна стійкість, %	70,8	75,0	не менше 70

Примітка. Діюча технологія розроблена АТ «Чинбар» для виробництва юхти лимарно-сідельної.

Однак вміст речовин, які екстрагуються органічними розчинниками, є дещо нижчим, хоча це не призвело до погіршення фізико-механічних властивостей шкіри.

Відпрацьовані розчини після обробки голини сполуками фосфонію і рослинно-алюмінієвого дублення аналізували для визначення показників БСК-20 і ХСК, мг О₂/л. Відношення $BCK / XCK \geq 0,35$ свідчить про високу здатність до біодеградації, $BCK / XCK < 0,2$ – про нездатність речовин до біодеградації, а відношення $BCK / XCK \geq 0,6$ – про можливість очищення стічних вод природнім шляхом, тобто самоочищенням [5]. Для відпрацьованого фосфоніймісткого розчину відношення БСК / ХСК становить 0,49; а для дубильного рослинно-алюмінієвого розчину – 0,58 мг О₂/л. Такі високі значення цих показників для відпрацьованих розчинів свідчать про високу здатність використаних реагентів до біодеградації.

За даними табл. 2 і формулою (3) визначили фактичну масу невикористаного хрому (III) в процесі дублення до і після впровадження безхромової технології.

ТАБЛИЦЯ 2 – Вихідні дані для екологічної оцінки відверненого збитку при впровадженні технології безхромового дублення

Технологія	m_c , т	ΔK	PK , м ³ /т	$C_{Cr_2O_3}$, 10 ⁻³ т/м ³	V , млн. дм ³
Безхромова	73,260	1,1	2,0	0	1,0
Традиційна	73,260	1,1	0,7	7,4	1,0

Наприклад, під час дублення голини за традиційною технологією маса невикористаного хрому (III), яка скидається в стічні води, становить:

$$m_{Cr}^{\phi} = 73,26 \cdot 1,1 \cdot 0,7 \cdot 7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,68421 = 0,28562 \text{ т/млн.дм}^3.$$

При цьому відвернений збиток з розрахунку на випуск шкіри 1 млн. дм³, оцінений за формулою (1) з врахуванням залежності (2), у разі впровадження технології безхромового дублення, становить:

$$E_{B3} = 434,5 \cdot 3 \cdot 1,8 \cdot 10^3 / 0,5 \cdot (0,28562 - 0) \cdot 1 = 1\,340\,300,4 \text{ грн.}$$

ВИСНОВКИ

Таким чином, розроблена технологія забезпечує різке зниження вмісту невикористаного хрому (III), який потрапляє в стічні води шкіряно-хутрової виробництва. Сума відверненого збитку при виробництві 1 млн. дм³ шкіри безхромового дублення становить 1 340 300,4 грн.

Упровадження у виробництво безхромової технології із застосуванням сполук фосфонію для підготовки голини до дублення дасть можливість не тільки виключити сполуки хрому з виробничого процесу, а й відмовитись від емульсійної обробки перед рослинним дубленням. Це сприятиме зменшенню витрати дорогих жирувальних матеріалів у виробництві шкіри на 2,5–3%. Застосування органічних кислот для пікелювання замість сірчаної сприятиме зменшенню вмісту сульфатів у стічних водах, що разом із відсутністю сполук хрому і меншою витратою жирувальних матеріалів підвищить ефективність біологічного очищення стічних вод. Отримання шкіряної стружки, в якій є сполуки фосфонію, але яка не містить сполук хрому, створить нові можливості для переробки колагенмістких відходів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Плаван В. П. Наукові основи технології органічно-мінерального дублення для виробництва шкіри та хутра з поліпшеними властивостями: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук: спец. 05.18.18 «Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра» / В.П. Плаван. – К., 2011. – 42 с.
- Патент України на винахід № 97525, МПК В: С 14 С 3/00, 3/04, 3/10. Спосіб обробки шкіри / Плаван В.П., Данилюк А.Г., Ліщук В.І.; заявник і патенто власник Київський національний університет технологій і дизайну. – № а200902548; заявл. 24.12.2009; опубл. 27.02.2012. Бюл. № 4. – 6 с.
- Луцук Р.В. Рекомендації по створенню екологічно безпечних умов виробництва підприємств легкої та текстильної промисловості України у басейні р. Дніпро / Р.В. Луцук, О.Л. Онуфрієнко. – К.: ТОВ «Графіка», 2000. – 142 с.
- Методика розрахунку відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів / Зата. Мінекобезпеки України від 18 травня 1995 р. № 37 // Рідна природа. – 1995. – № 5-6. – Ч.2. – С. 40-54.
- Плаван В. П. Пути повышения экологичности процесса дубления кож / В. П. Плаван, А. Г. Данилюк, М. С. Павлова // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – № 3. – С. 52-56.