

УДК 001.891.3: 675.08

**НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

Иманкулова Айым Сатаровна д.т.н., проф. КГТУ им. И.Раззакова, Кыргызстан, 720044, г.Бишкек, пр. Ч. Айтматов 66. Тел: 0312-56-14-62, e-mail: ias-52

Курманалиева Айзат Курушбековна ст. преподаватель, КГТУ им. И.Раззакова, Кыргызстан, 720044, г.Бишкек, пр. Ч. Айтматов 66. Тел: 0556 210978, e-mail: ayzat.kurmanalieva.78@mail.ru.

Аннотация. В данной работе рассматриваются новые направления использования отходов кожевенного производства. Проведен анализ проблемы использования отходов кожевенного производства, рассмотрены виды отходов. В работе систематизированы известные методы и технологии по утилизации отходов кожевенных предприятий, применяемые в мире. Определены основные направления использования отходов: с сохранением волокнистой структуры, с сохранением молекул коллагена и полное или частичное разложение коллагена различными методами. Показано, что перечисленные методы могут быть применены как для не дубленых, так и для дубленых отходов кожи. Наряду с методами переработки определены области использования продуктов, получаемых в результате технологических процессов. Показано, что применение высокотехнологичных процессов с глубокой интеграцией в структуру материала требует больших энергетических затрат, однако данные процессы могут быть реализованы на самих предприятиях кожевенной промышленности. Менее энергоемкие процессы, включающие измельчение продукта и использование его как наполнителя в различных изделиях, таких как строительные материалы, кожеподобные материалы, являются наиболее приемлемыми вариантами для реализации на территории Кыргызской Республики. Большая часть органических отходов кожевенного производства еще не нашла применения и вывозится на свалки, что помимо материальных потерь, ведет к загрязнению окружающей среды (главным образом почвенных вод) продуктами гниения белка, а также хромосодержащими соединениями. С целью снижения негативного воздействия отходов кожевенного производства на окружающую среду большую их часть стремятся вовлечь в переработку для получения конечной продукции. В процессе производства натуральной кожи на всех стадиях технологического процесса производства (обрядка, мездрение, строгание, шлифование, двоение) вследствие неравномерной толщины и не правильной конфигурации кожевенного сырья 30-50% его массы попадает в отходы. Вид образующихся отходов и их количество зависят от вида исходного сырья, применяемой технологии стадии обработки, назначения конечного продукта и т.д.

Ключевые слова. Кожевенное производства, отходы, кожа, обрезь, кожевенная стружка, пыль, дерма, органические материалы, искусственные кожи, хромсодержащих отходов, дубленый спилкок.

**NEW DIRECTIONS OF UTILIZATION OF WASTES OF LEATHER
PRODUCTION**

Imankulova Ayim Satarovna, Doctor of Technical Sciences, prof. KSTU them. I.Razzakova, Kyrgyzstan, 720044, Bishkek, Aytmatov Avenue 66. Tel: 0312-56-14-62, e-mail: ias-52

Abstract. In this paper, new directions in the use of tannery waste are considered. The analysis of problems of wastes of leather production is carried out, kinds of a waste are considered. In the work, known methods and technologies for the recycling of wastes of tannery used in the world are systematized. The main directions of waste utilization are determined: with preservation of fibrous structure, with preservation of collagen molecules and complete or partial decomposition of collagen by various methods. It is shown that the listed methods can be applied both for non-tanned and for tanned skin wastes. Along with the methods of processing, the areas of use of products obtained as a result of technological processes are defined. It is shown that the use of high-tech processes with deep integration into the structure of the material requires large energy costs, but these processes can be implemented at the enterprises of the leather industry themselves. Less energy-intensive processes, including grinding the product and using it as a filler in various products, such as building materials, leather-like materials, are the most acceptable options for implementation on the territory of the Kyrgyz Republic. Most of the organic wastes of leather production have not yet been applied and are being exported to landfills, which, in addition to material losses, leads to pollution of the environment (mainly soil water) with protein hygiene products, as well as chromium-containing compounds. In order to reduce the negative impact of tannery waste on the environment, most of them tend to be involved in processing to obtain the final product. In the process of production of natural leather at all stages of the technological process of production (ritual, creasing, planing, grinding, doubling), due to uneven thickness and incorrect configuration of leather raw materials, 30-50% of its mass falls into waste. The type of waste generated and their quantity depend on the type of feedstock, the technology used in the processing stage, the destination of the final product, and so on.

Keywords: Tannery, waste, leather, trim, leather shavings, dust, dermis, organic materials, artificial leather, chrome-containing waste, tanned split.

В последнее время в экономике нашей страны происходит заметное повышение роли вторичного сырья на предприятиях легкой промышленности и бытового обслуживания. Утилизация отходов кожевенных, обувных и кожгалантерейных производств превращается в одну из важных социально-экономических и технических проблем развития современного производства.

Во всем мире одной из наиболее актуальной, является проблема рационального управления отходами. Отходы являются, с одной стороны, главными загрязнителями окружающей среды, а с другой зачастую представляют собой ценные продукты, потенциально пригодные для переработки и вторичного использования. К данному виду относятся отходы предприятий легкой промышленности, в частности кожевенно-меховых, обувных и кожгалантерейных производств, которые образуются в процессе резания материалов и представляют интерес для дальнейшей переработки и изготовления вторичной продукции.

Кожевенное производство - одно из старейших ремесел, известных человечеству с давних времен. Натуральная кожа как сырье для изготовления обуви, одежды, галантерейных изделий не утратит своего значения и в грядущем тысячелетии. Пройдя длительный период развития, кожевенное производство превратилось в современную высокоразвитую отрасль, использующую передовые достижения науки, техники и технологии. Кожевенное сырье, кожа, кожаная обувь играют важную роль в международной торговле. По данным международной сельскохозяйственной организации *FAO* среднегодовой объем товарооборота кожевенным сырьем, кожевенными полуфабрикатами, готовой кожей и кожаной обувью в мире составлял в 1994-1996 гг. более

43,4 млрд. USD, что превышало суммарный объем мирового товарооборота мяса, риса, чая и кофе. Во многих странах кожевенная промышленность и коже перерабатывающие отрасли вносят существенный вклад в развитие экономики и создание рабочих мест. Кожевенное производство в этом случае является единственной отраслью, определяющей уровень благосостояния всего региона. Следует отметить, что наряду с профессиональными рабочими на кожевенных заводах занято значительное число неквалифицированного персонала, эти люди не могут получить какую-либо другую работу. Таким образом, очевидно, что роль кожевенного производства в решении социально-демографических проблем является достаточно значимой. И, наконец, говоря о месте и роли кожевенной промышленности в обще индустриальном ряду, следует особо отметить, что переработка ее предприятиями огромного количества шкур решает проблему утилизации отходов, превращая побочный продукт пищевой индустрии в полезные, высококачественные и привлекательные по внешнему виду готовые изделия.

Проблема переработки и рационального использования отходов кожевенного производства, особенно в последние годы, становится актуальной во всем мире. Это объясняется тем, что в процессе производства натуральных кож образуется большое количество (30 - 50% от массы сырья) отходов, в которых содержится до 50% белковых веществ и многих других побочных продуктов. Актуальность решения указанной проблемы также диктуется ухудшением экологической обстановки. Большая часть органических отходов кожевенного производства еще не нашла применения и вывозится на свалки, что, помимо материальных потерь, ведет к загрязнению окружающей среды.

Такая форма хозяйственной деятельности человека - воздействие промышленности на окружающую среду, несет деградацию поверхности земли (трансформирование рельефа, качества и структуры почвы), загрязнение воздуха, климатические изменения, ухудшение условий жизни и состояния здоровья населения и др. При существующей тенденции увеличения объемов образования указанных отходов вопрос их утилизации, с точки зрения экологической ситуации, становится особенно острым. Это обусловлено, с одной стороны, потерей тысяч тонн белкового вещества, а с другой стороны, проблемой загрязнения окружающей среды из-за ингибирования хромом (Ш) процесса биологического разложения кожевенных отходов. Не меньшую проблему представляют соединения хрома(VI) (ядовитые и строго ограниченные), уходящие со сточными водами.

Проблемы, возникающие с очисткой сточных вод кожевенных предприятий, напрямую связаны с недостаточным уровнем технологии и невысокой, по современным меркам степенью использования химических соединений, применяемых в кожевенном производстве. Так, по данным журнала *Leder und Haute Markt* при выработке хромовых кож для верха обуви 47% коллагена дермы - ценнейшего белкового продукта переходит в отходы, а соединения хрома используются лишь на 48%. Низкая степень использования хрома связана не только с ухудшающейся экологической обстановкой на кожевенных предприятиях. Потерями такого количества хрома с отработанными растворами нельзя пренебречь и с точки зрения его большой стоимости - 800-1000 USD за тонну. Кожевенная промышленность потребляет ежегодно около 65 тыс. тонн соединений хрома. По данным BLMRA (British Leather Manufacturers' Research Association) из этого количества 20 тыс. тонн переходит в изделия, остальное - теряется с отходами. Причем 25 тыс. тонн сливается с отработанными растворами [1].

Но эти отходы содержат и весьма ценные природные органические материалы, которые можно использовать в качестве сырья в производстве полезных продуктов. Одним из них является коллаген - ценный природный белок, который можно извлечь и широко использовать в виде коллагенсодержащих препаратов в различных областях промышленности. Не маловажным также является дешевизна такого вида сырья.

Таким образом, проблема использования коллагенсодержащих отходов кожевенного производства имеет два решающих фактора – экологический и экономический. Существуют

следующие виды отходов: жировые; дубленые; недубленые.

В статье речь идет о возможности использования и переработки дубленых отходов. Дубленые отходы – это кожевенная стружка, спилковая обрезь, а также пыль, возникающие при строгании, распиливании, шлифовании полуфабрикатов, имеющие структурные образования вследствие взаимодействия коллагена с солями хрома (III) и многих других дубящих соединений.

Этот широко используемый способ дубления обеспечивает хорошие потребительские свойства кожи, но вызывает огромные затруднения с возможностями вторичного использования твердых отходов кожевенного и мехового производства. Удаление соединений хрома из кожевенных отходов не простая задача. Особенности структуры, высокая гидротермическая устойчивость препятствуют извлечению хрома из дубленой дермы и разумному использованию белка. В связи с этим химический состав отходов затрудняет их вторичное использование.

Твердые хромовые отходы могут устраняться двумя способами, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки: закапыванием в земле и переработкой с получением вспомогательных материалов. Первый давно известен, не требует крупных расходов, технически нетруден, но требует специальных площадей под «захоронение» отходов. Переработка технически более сложна, дорога, но зато более выгодна с экологической точки зрения.

Технологии переработки дубленых отходов также отличаются глубиной интеграции в структуру:

- по первому направлению часть отходов подвергают раздубливанию и последующему гидролизу под давлением и при повышенной температуре. Так производят катионоактивные вещества и белковые гидролизаты. Можно подвергать отходы одному гидролизу, употребляя при этом кислоты;
- по второму направлению коллагенсодержащие отходы разволокняют с дальнейшим проклеиванием связующими средствами. Так получают строительные плиты, жесткие искусственные кожи (обувной картон);
- по третьему направлению кожевенные отходы подвергают размельчению, что позволяет получать наполнители и удобрения [2].

Существенную часть хромосодержащих отходов составляет кожевенная стружка. Из нее после раздубливания и дальнейшего гидролиза можно вырабатывать клей и желатин. Но на практике эта технология не часто применяется, так как является очень дорогостоящей и трудоемкой. Также не нашел своего практического применения метод переработки дубленых кожевенных отходов на кормовые добавки в виду того, что получаемый продукт не должен содержать соединений хрома (III), поскольку эти соединения сильно влияют на живой организм, образуя устойчивые комплексы с рибонуклеиновыми и нуклеиновыми кислотами.

Хромовую обрезь, стружку и другие хромированные отходы целесообразно перерабатывать так, чтобы их можно было использовать для производства наполнителей кожи, обладающих способностью как химически связываться с ней, так и додубливать ее. Большая часть таких наполнителей состоит из вещества, близкого по своему химическому составу к натуральной коже (частично гидролизованного белкового вещества кожи). В связи с этим при наполнении сохраняются наиболее ценные качества натуральной кожи – ее гигиенические свойства.

При получении наполнителей отходы раздубливают раствором щелочи, промывают, при нагревании с водой переводят в раствор, а затем полимеризуют вместе с виниловыми мономерами. Получаемые продукты дают хороший эффект при наполнении кожи. Но в этом случае наблюдаются значительные потери солей хрома и щелочи.

Гидролиз хромированных отходов кислотами позволяет создать безотходную и упрощенную технологию.

В лаборатории технологии кожевенного производства ЦНИИКПа разработан метод использования хромовой стружки путем кислотного гидролиза с последующим структурированием белка в присутствии модифицирующей добавки.

Получение готового продукта с необходимыми свойствами обеспечивается путем соблюдения надлежащих условий процесса. Обнаружено, что гидролиз хромовой стружки проходит главным образом в определенных местах коллагеновых волокон. Полученный гидролизат является исходным материалом для изготовления синтетического дубителя – «Мадин» [3]. Одним из преимуществ этого направления переработки хромосодержащих коллагеновых отходов является возможность использования гидролизатов без предварительной очистки от соединений хрома. Наоборот, присутствие дубителя в конечном продукте содействует повышению термостойкости полуфабриката, а наличие белковых составляющих – эффекту наполнения без снижения гигиенических свойств кожи. Использование полученных дубителей в производстве кож для верха обуви способствует повышению механических свойств, позволяет получить материал с высокими упругопластическими характеристиками [3].

Зарубежные ученые предлагают использовать твердые коллагенсодержащие отходы кожевенного производства в качестве компонента шлихтующих составов. Позитивные результаты были достигнуты при использовании белкового гидролизата из отходов шкур крс (крупного рогатого скота) при шлихтовании шерстяной пряжи. Для хлопчатобумажной пряжи перспективно применение шлихтующего раствора, содержащего сухой белковый гидролизат из отходов свиной кожи. Переработка таких отходов кожевенного производства может способствовать улучшению экологической обстановки благодаря практически их полной утилизации, но, к сожалению, в нашей стране использование такого вида сырья не велико [4].

Достаточно эффективным и в то же время несложным является применение дубленных коллагенсодержащих отходов для получения строительных плит. Для этого отходы сильно измельчают, смешивают с полиэтиленом и полипропиленом, добавляют связующее вещество, расплавляют и прессуют. Содержание полимера в смеси – примерно 40 – 70 %. Получающиеся пластины толщиной 6 – 7 мм и размером 10 × 25 см обладают высокой стойкостью, при этом прочность на разрыв и устойчивость к изгибу в большой мере зависят от состава.

Отличительной стороной шумо- и теплоизолирующих покрытий является их высокая экологичность, комплекс свойств, придающий покрытию «кожаный» характер, и низкая стоимость. Это создает довольно хорошие перспективы их широкого использования в строительстве [5].

Кроме того, данный высокопористый композиционный материал может заменить в строительстве такие известные теплоизоляционные материалы, как плиты на основе древесных опилок и стружек, поскольку он не теряет своих свойств под действием влаги, а также не подвергается действию насекомых.

Хромовую стружку можно использовать для получения катионоактивных веществ – продуктов реакции белкового гидролизата с метиламинами. Эти вещества используют в качестве фиксаторов при крашении кож хромового дубления, они повышают прочность и интенсивность окраски [5].

Хромосодержащие отходы (стружка и дубленный спилок от шкур крупного рогатого скота) являются существенной сырьевой базой для получения обувного картона. В Казанском государственном технологическом университете разработана технология получения обувного картона с применением низкотемпературной плазмы. Данный метод позволяет получать плотный, эластичный и мягкий материал, который может применяться при изготовлении основной стельки, полустельки в повседневной и детской обуви.

Введение плазменной обработки перед размолом хромовой стружки, а также перед проклейкой волокнистой массы связующим позволяет добиться наибольшего результата

повышения качества продукции и интенсификации процессов его производства, но увеличивает себестоимость готовой продукции [6].

При использовании обрезки хромовых кож измельченные отходы смешивают и под воздействием температуры, давления повышают их термопластичные свойства. Далее из полученных пластин получают вкладыши для низа обуви при производстве подошв из полиуретана [6].

Одним из направлений переработки хромосодержащих отходов является получение искусственной кожи (так называемой «прессованной кожей»). Основными компонентами для изготовления данного материала являются хромосодержащие лоскутки, обрезки, стружка, кожевенная пыль, остающиеся после выработки и раскроя натуральной и самой искусственной кожи. Кожевенные волокна распыляют, воздействуя электрическим разрядом или парами высокополярного растворителя поляризуют, что вызывает склеивание и агрегирование частиц. Затем кожевенные волокна в количестве 70 – 80 % смешивают с 20 – 30 % расплава термопластического полимерного связующего и из смеси получают плоские листы, поверхность которых подвергают тиснению.

Американскими учеными выявили что «прессованная кожа» обладает пониженной прочностью. О ее гигиенических свойствах даже не упоминается. Ясно лишь, что в процессе формирования псевдо кожи использование значительного количества синтетических смол, которые пропитывают всю структуру, дает материал с пониженными гигиеническими свойствами.

Известно применение кожевенной пыли для наполнения резиновых смесей на основе различных каучуков. Выявлено, что введение кожевенной пыли в качестве наполнителя в состав резиновых смесей влияет на свойства вулканизатора. При этом количество вводимой кожевенной пыли не должно превышать 20 – 23 массовых частей на 100 массовых частей каучука, т.е. сажа как наполнитель заменяется лишь частично.

У резин на основе натурального (НК), нитрильного (СКН – 18), хлоропренового (наирит) и бутадиенового (СКД) каучуков при введении в них необработанной кожевенной пыли, отмечено снижение показателей предела прочности на разрыв и твердости. В то же время такие показатели, как сопротивление истиранию, относительное удлинение, стойкость к агрессивным средам, у резин на основе натурального и хлоропренового каучуков улучшаются.

Перспективным направлением использования таких отходов является переработка их с целью получения удобрений, которые являются сложными органическими соединениями с большим набором макро- и микроэлементов. Эти удобрения способствуют улучшению почвы, созданию гумуса и повышению урожайности, растения менее подвергаются поражению вредителями и заболеваниями.

Использование отходов для производства удобрений способствует более экономичной работе кожевенно-обувных предприятий, поскольку снижает затраты на сбор, транспортировку отходов с территорий, а также их уничтожение.

Основные виды отходов кожевенного производства и важнейшие направления их использования: мездра сырьевая - используются при производстве клея, получение технического жира; мездра гольевая- производство клея, желатина, получение технического жира; лоскут сырьевой- производство клея, желатина, получение технического жира и шерсти; лоскут и спилковая обрезь гольевые- производство желатина и высших сортов клея, получение технического жира; стружка кожевенная- производство искусственной кожи, клея, белкового наполнителя; шерсть заводская (мокрая и грязная)- производство валяльно-войлочных изделий и тканей; лоскут кожевенный дубленый мелкий, обрезь хромовая- производство искусственной кожи, хозяйственной пасты, клея обуви кожгалантерейных и др. изделий.

В заключении следует отметить, что переработка отходов кожевенного производства является неотъемлемой частью промышленного комплекса и позволяет решить или снизить

остроту экологических и экономических проблем предприятий отрасли. Эта переработка приобретает все большее значение, в связи с ужесточением требований к экологическому состоянию кожевенных заводов, дефицитом кожевенного сырья и увеличением его стоимости. В России и за рубежом продолжается интенсивный поиск новых эффективных способов переработки кожевенных отходов, прежде всего хромсодержащих, с получением веществ и материалов для различных областей применения. Ну, а при рассмотрении способов утилизации отходов необходимо ориентироваться на наиболее безотходные технологии, обеспечивающие выпуск экологически выгодной и экономически выгодной продукции, пользующейся спросом. Использование данных материалов позволит не только решить проблему с отходами, но и расширит ассортимент материалов.

Список использованной литературы

1. Артемов А.В.: Производство изделий из кожи – проблемы экологии; Экология и промышленность России, 2004 г, № 2, с. 33 – 35.
2. Богданова И.Е.: Современные направления переработки коллагенсодержащих отходов кожевенного производства; Кожевенно-обувная промышленность, 2007, № 2, с.30-31
3. Борисенко Л.Н. Утилизация кожевенных отходов и эффективность их использования в народном хозяйстве / Кожевенная промышленность – 1991, № 2, с.37.
4. Шименович Б. Утилизация кожевенных отходов / Style – 2003, № 3, с. 94 .
5. Чурсин В.И. Химико – технологические методы утилизации кожевенной стружки: экономика и экология / Кожевенно – обувная промышленность – 1998 , № 1, с. 40 – 41.
6. Тезисы докладов Международной конференции / Проблемы комплексной переработки кожевенных отходов – Москва, 1998, с.53.