

В.І.ЛІЩУК, канд. техн. наук, генеральний директор (ЗАТ «Чинбар»),
О.Р.МОКРОУСОВА, **В.П.ПЛАВАН**, **С.Л.ІВАШКЕВИЧ**, кандидати техн. наук, доценти
 (Київський національний університет технологій та дизайну)

Екологічні аспекти застосування у шкіряній промисловості сполук хрому та летких розчинників

In this article the directions for use of the semisolid waste products containing chrome as fertilizers for an agriculture are describe. Maximum concentration limit of chrome in semisolid waste and the grounds, taken over accepted in the European countries are reduced. It is shown, that chrome does not represent danger to plants and crops. The plant for biological clearing air of organic solvents and features of its application in light industry also is described.

Солі хрому III широко застосовують у процесі дублення. Майже 90% світового виробництва шкір піддають дубленню з використанням хрому III. Його застосовують у шкіряній промисловості вже близько 100 років, насамперед тому, що він залишається найефективнішою й універсальною дубильною речовиною, яка є в наявності; хром III також відносно дешевий.

Хром у шкіряній промисловості застосовують тільки в найбезпечнішій і стабільній формі — у формі хрому III. Фактично хром є важливою поживною речовиною й у більшості магазинів здорової їжі таблетки хрому продають як харчову добавку. Проте, через навколишнє непорозуміння, токсичність хрому III, який у ряді випадків помилково сприймають як хром VI, від шкіряників в усьому світі часто вимагають зменшення рівня вмісту хрому в стічних водах і, як наслідок, у напіврідких відходах.

Тим часом велика частина хрому, використаного у дубленні, може бути перероблена й повторно використана або вилучена з потоку відходів на місці завдяки осадженню нерозчинного гідроксиду хрому III. З першого погляду спосіб рекуперації сполук хрому здається привабливим, оскільки зниження витрати хромових дубителів внаслідок вторинного їх використання може покрити чи знизити видатки на виробництво або капіталовкладення. Однак відомо, що економія хромового дубителя, поверненого у виробництво через рекуперацію, здатна покрити лише вартість хімікатів, які застосовують для рекуперації [2].

Меншу кількість відпрацьованих дубильних розчинів можна подавати на установки обробки стічних вод. Тоді хром буде вилучений разом з напіврідкими відходами з установок обробки і цей спосіб є одним з основних, яким у шкіряній промисловості видалають відходи хрому.

Обробка рідких стічних вод у стандартних установках обробки води (СУОВ), домашніх, комерційних чи промислових, призводить до збільшення обсягів напіврідких стоків, які необхідно видаляти. У Європі стоки у великій кількості викидали в море, проте це припинилось 31 грудня 1999 р. відповідно до Указу з обробки міських стічних вод [1]. Цей Указ також передбачає мінімальні вимоги до обробки міських стічних вод на СУОВ.

Від держав — членів Європейського Співтовариства (ЄС) вимагатиметься будівництво більшої кількості таких установок для додержання вимог Указу.

Це призведе до необхідності видалення напіврідких відходів у більшому обсязі. Очікується, що до 2005 р. обсяг напіврідких стоків у країнах ЄС зросте на 40%.

Існує кілька способів видалення напіврідких стоків, включаючи поховання у землю чи спалювання, використання у ґрунті в сільському господарстві. Очевидно, поховання в землю, як один із способів видалення відходів, поступово скорочується через видання Указу про поховання відходів у землю (1999/31/ЄС), а спалювання тепер широко не застосовують.

Однак, напіврідкі стоки у великій кількості переробляють для використання на сільськогосподарських землях деяких країн ЄС (див. табл. 1).

Як свідчать дані табл. 1, застосування напіврідких стоків на сільськогосподарських землях є важливим способом видалення відходів. Напіврідкі стоки, що надходять із СУОВ, через які проходять відходи шкіряної промисловості, можуть містити хром.

У табл. 2 показано рівень хрому в напіврідких відходах у деяких країнах ЄС.

ТАБЛИЦЯ 2. Рівень хрому в напіврідких відходах, мг/кг сухої речовини

Країна	Рік		
	1995	1996	1997
Німеччина	52	52	46
Данія	34	40,3	24,8
Франція	80	—	58,8
Фінляндія	82	91	84

Указом Європейської комісії з напіврідких відходів регламентується їх використання на сільськогосподарських землях, у тому числі вимагається попередня обробка, щоб під час використання напіврідких відходів врахувати потреби сільськогосподарських культур. Також передбачені обмеження за вмістом важких металів у ґрунтах і напіврідких відходах та максимальна річна кількість важких металів, що може бути внесена у ґрунт. Тепер в Указі обмеження щодо хрому не передбачені.

Деякі держави—члени ЄС установили свої межі рівня хрому в напіврідких відходах для ґрунтів (табл. 3).

ТАБЛИЦЯ 3. Межі рівня хрому у напіврідких відходах та ґрунтах, мг/кг сухої речовини

Країна	Межі рівня хрому	
	в напіврідких відходах	в ґрунтах
Німеччина	900	100
Данія	100	30
Франція	1000	150
Фінляндія	300	200

Крім того, Європейською комісією нещодавно підготовлено огляд європейського «Переліку шкідливих відходів», де містився висновок про статус відходів шкіряної промисловості, включаючи відходи з вмістом хрому. В огляді, зокрема зазначено, що напіврідкі відходи з вмістом хрому, а також інші відходи з вмістом хрому не слід класифікувати як шкідливі на тій підставі, що ці відходи не мають характеристик, необхідних для їхньої класифікації як шкідливих.

Під час додавання у ґрунт разом з відходами стоків розчинний хром III швидко зникає з розчину і перетворюється у нерозчинні гідроксиди чи оксиди. Нерозчинність солей хрому III перешкоджає їх проникненню у систему водопостачання і видаленню зі смітників. Вивчення наявних даних щодо поховання відходів шкіряної промисловості з вмістом хрому показало відсутність міграції, окислювання хрому III чи забруднення підземних вод хромом III.

Хром постійно продовжує залишатися у навколишньому середовищі в нетоксичному тривалентному стані. У ґрунті хром VI швидко перетворюється в хром III, окислюючись під дією органічних мінералів. Це супроводжується дуже низькою швидкістю виділення хрому VI, якщо його додають у фермерську землю. Пояснюється це тим, що хром VI перетворюється на хром III й згодом осаджується чи закріплюється у ґрунті.

ТАБЛИЦЯ 1. Обсяг напіврідких стоків та їх використання на сільськогосподарських землях, т сухої речовини

Країна	Обсяг напіврідких стоків у році			Використання їх на сільськогосподарських землях у році		
	1995	1996	1997	1995	1996	1997
Німеччина	2.248.647	2.215.820	2.227.609	940.932 (42)	920.721 (42)	909.547 (41)
Данія	16.584	161.717	151.159	109.369 (67)	104.095 (64)	94.250 (62)
Франція	750.000	—	820.000	494.000 (66)	—	544.000 (66)
Фінляндія	141.000	130.000	136.000	47.000 (33)	49.000 (38)	53.000 (39)

Примітка. В дужках наведено дані у відсотках.

Управління з охорони навколишнього середовища (УОНС) США підготувало звіт, у якому зроблено висновок про те, що використання хрому в ґрунтах має не обмежуватися, рослини можуть поглинати відносно високу кількість хрому, не накопичуючи його.

Застосування штучного добрива Мілорганіта є подальшим свідченням відсутності ризику в разі застосування хрому для потреб сільського господарства. Мілорганіт — це торгова марка спеціального добрива, виробленого з напіврідких відходів, які направляють на переробку 16 фабрик з дублення шкіри. Цей продукт містить приблизно 5000 мг/кг хрому, проте рівні його вмісту перевищили 7000 мг/кг. Протягом усього періоду застосування Мілорганіта шкідливого впливу на рослини, людський організм чи навколишнє середовище не спостерігалося. Під час застосування його на дослідних ділянках у наукових умовах фітотоксичного впливу не зафіксовано.

Хініт, зареєстроване добриво з гідролізованих відходів шкіри, містить 27 000 мг/кг хрому й застосовується з 1919 р. без шкідливого впливу на навколишнє середовище як джерело уповільненого надходження азоту для цитрусових, тютюну та овочів.

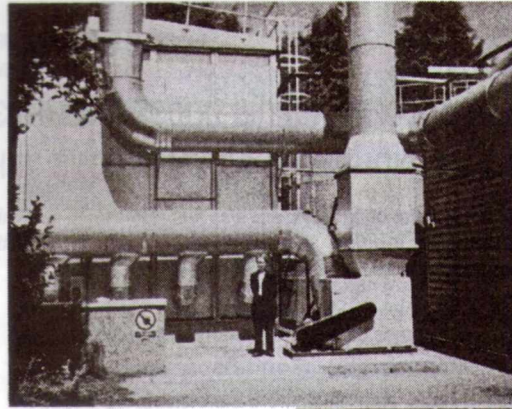
Наведені свідчення показують, що хром не являє небезпеки для ґрунтів або вирощуваних на них врожаїв. Це обумовлено його низькою токсичністю, відсутністю поглинання рослинами і швидким перетворенням хрому VI в хром III у присутності органічних речовин, що знаходяться в ґрунті.

У США встановлено дуже високі рівні припустимого вмісту і для хрому взагалі й для хрому VI у напіврідких відходах, призначених для застосування у ґрунтах сільського господарства.

Востаннє встановлено граничний рівень вмісту хрому в 100 000 мг/кг сухої речовини. Після успішної апеляції Американського шкіряного концерну, поданої в апеляційний суд США, були анульовані ці рівні граничного вмісту на тій підставі, що ця пропозиція не супроводжувалася науковим обґрунтуванням.

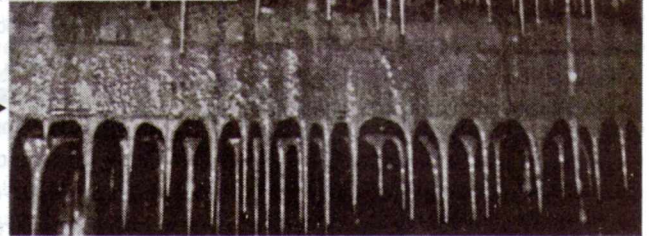
Тоді був запропонований рівень у 12 000 мг/кг. Однак, це значення ґрунтувалося на екстраполяції наявних даних щодо хрому VI, як речовини, яка забруднює підземні води. Законодавці погодилися з тим, що числова модель, яку використовували для визначення цієї цифри, була непринятною для моделювання поведінки хрому III і погодилися, що граничний рівень у 12 000 мг/кг доцільний тільки щодо хрому VI.

Визнано, що сполуки хрому III не являють ризику, а поява хрому VI у природних ґрунтах дуже мало ймовірна. На підставі цього вважають, що відведення напіврідких відходів із вмістом хрому на ґрунти для



Загальний вигляд установки Біовокс.

Внутрішній вигляд установки Біовокс.



сільського господарства не є небезпечним для навколишнього середовища.

Значно погіршують екологічний стан довкілля й леткі органічні розчинники (ЛОР). Незважаючи на можливість уникнення застосування ЛОР в багатьох ситуаціях, у спеціалізованих виробництвах це не завжди можливо. Проблеми, які виникають щодо захисту навколишнього середовища, і в законодавчому аспекті, є спільними для цих спеціалізованих секторів і шкіряної та взуттєвої промисловості. З часу запровадження Інструкції щодо захисту навколишнього середовища (Рекомендовані процеси і речовини) в 1991 р., підприємства Великобританії можуть тепер застосовувати процеси нанесення покриття з використанням розчинника тільки з дозволу місцевої адміністрації. Можливість використання альтернативних розчинників речовин з метою зменшення використання розчинників до меж, нижчих від лімітованих, спочатку вивчалась, проте нині альтернатив процесу покривного фарбування шкіри без використання розчинників майже не існує. Єдиним варіантом, який дозволяється, якщо зменшення обсягу використання розчинників неможливе, є усунення викиду розчинників в атмосферу або їх очищення з метою зменшення емісії до рівня, нижчого за 50 мг С/м³ [3].

Розроблено установку з біокоригування Біовокс (Великобританія) для застосування у легкій промисловості.

В процесі демонстрації експериментальної установки виявилась дуже корисною

через високу продуктивність відведення і мінімальні витрати електроенергії.

Установка **Біовокс** є біофільтром, і функціонує завдяки екстракції парів розчинників з цеху та передаванню їх натуральним, непатогенним біологічним організмам. Ці мікроорганізми забирають вуглець з розчинника, випускаючи чисте повітря з вмістом вуглецю, що не досягає 50 мг С/м³.

Дуже важливою характеристикою **Біовокс** є те, що, незважаючи на значні коливання продуктивності, й тому завантажування різних об'ємів розчинників, біомаса може справитися з цими піками і падіннями. Крім того, біомаса може також справитися з періодами закриття цеху. Протягом восьмигодинного періоду продуктивність відведення постійно підтримується на рівні, який забезпечує ліміт 50 мг С/м³, й поглинаються всі пікові навантаження. Фактично, установка **Біовокс** була призначена для відведення до 98% розчинника. Така технологія є переважною порівняно з альтернативою застосування процесу каталітичного згорання.

Біовокс також повністю відповідає вимогам принципу BATNEEC (*best available technique not entailing excessive cost* — найліпша з технологій, що є в розпорядженні, яка не вимагає надмірних витрат), хоча вартість установки не була такими вже незначущими капітальними витратами. Перевага власне цієї установки порівняно з іншими варіантами полягає ще й у тому, що вона може справитися з коливаннями продуктивності, й при цьому не виникає необхідності зміни методів виробництва.

Список літератури

1. Senior K. Chromium in the leather industry// World leather. — № 7. — 2000. — p. 51-55.
2. Экологическая проблема использования соединений хрома в дублении / Экспресс-информация. Кожевенная промышленность. — М.: Изд-во ЦНИИТЭИлегпром, 1989. — №1.
3. Frankland R. Biological abatement of VOCs/World leather. — № 7. — 2000. — p. 47-48.

Одержано 16.05.2002