Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда для дубления и отделки кожи

Введение

Руководства по охране окружающей среды, здоровья и труда (ОСЗТ) представляют собой технические справочники, содержащие примеры надлежащей международной отраслевой практики (НМОП)[1] как общего характера, так и относящиеся к конкретным отраслям. Если в реализации проекта участвует один член Группы организаций Всемирного банка или более, применение настоящего Руководства осуществляется в соответствии с принятыми в этих странах стандартами и политикой. Такие Руководства по ОСЗТ для различных отраслей промышленности следует применять в сочетании с **Общим руководством по ОСЗТ** – документом, в котором пользователи могут найти указания по общим вопросам ОСЗТ, потенциально применимым ко всем отраслям промышленности. При осуществлении комплексных проектов может возникнуть необходимость в использовании нескольких Руководств, касающихся различных отраслей промышленности. С полным перечнем Руководств для отраслей промышленности можно ознакомиться по адресу: http://www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines.

В Руководствах по ОСЗТ приводятся такие уровни и параметры эффективности, которые, как правило, считаются достижимыми на вновь введенных в эксплуатацию объектах при современном уровне технологии и приемлемых затратах. Применение положений Руководств по ОСЗТ к уже существующим объектам может потребовать разработки особых целевых показателей для каждого объекта и соответствующего графика их достижения. Применение Руководства по ОСЗТ следует увязывать с факторами опасности и риска, определенными для каждого проекта на основе результатов экологической оценки, в ходе которой принимаются во внимание конкретные для каждого объекта переменные, такие как особенности страны реализации проекта, ассимилирующая способность окружающей среды и прочие факторы, связанные с намечаемой деятельностью. Порядок применения конкретных технических рекомендаций следует разрабатывать на основе экспертного мнения квалифицированных и опытных специалистов.

Если нормативные акты в стране реализации проекта предусматривают уровни и параметры, отличные от содержащихся в Руководствах по ОСЗТ, то при реализации проекта надлежит в каждом случае руководствоваться более жестким из имеющихся вариантов. Если в силу особых условий реализации конкретного проекта целесообразно применение менее жестких уровней или параметров, нежели те, что представлены в настоящем Руководстве по ОСЗТ, в рамках экологической оценки по конкретному объекту надлежит представить подробное и

[1] Определяется как применение профессиональных навыков и проявление старательности, благоразумия и предусмотрительности, чего следует с достаточным на то основанием ожидать от квалифицированного и опытного специалиста, занятого аналогичным видом деятельности в таких же или сходных условиях в любом регионе мира. При оценке применяемых в ходе реализации проекта способов предупреждения и предотвращения загрязнения окружающей среды квалифицированный и опытный специалист может выявить обстоятельства, такие, например, как различные уровни экологической деградации и ассимилирующей способности окружающей среды, а также различные уровни финансовой и технической осуществимости.

исчерпывающее обоснование любых предлагаемых альтернатив. Такое обоснование должно продемонстрировать, что выбор любого из альтернативных уровней результативности обеспечит охрану здоровья населения и окружающей среды.

Применение

Руководство по ОСЗТ для дубления и отделки кожи содержит информацию, относящуюся к производствам по дублению и отделке кожи, и прежде всего к операциям, связанным с предварительной обработкой кожевенного сырья, процессами дубления, додубливания и производства готовых изделий. В приложении А приведено описание видов деятельности, относящихся к данной отрасли промышленности. Те аспекты, которые относятся к забою скота, обсуждаются в Руководстве по ОСЗТ для переработки мяса. Настоящий документ состоит из следующих разделов:

Раздел 1.0	–	Характерные для отрасли виды неблагоприятного воздействия и борьба с ними
Раздел 2.0	–	Показатели эффективности и мониторинг
Раздел 3.0	–	Справочная литература и дополнительные источники информации
Приложение А	–	Общее описание видов деятельности, относящихся к данной отрасли

1.0 Характерные для отрасли виды неблагоприятного воздействия и борьба с ними

В этом разделе приводится обзор проблем ОСЗТ, связанных с дублением и отделкой кожи, которые обычно возникают на этапе эксплуатации, а также даны рекомендации по управлению ими. Рекомендации по решению проблем ОСЗТ, общих для большинства крупных промышленных предприятий на этапах строительства и вывода из эксплуатации, содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

1.1 Охрана окружающей среды

Проблемы воздействия на окружающую среду при дублении и отделке кожи связаны с[2]:

- сточными водами;
- атмосферными выбросами;
- твердыми отходами;
- опасными материалами.

Сточные воды

Технологические стоки

Потребление воды для технологических нужд и, следовательно, сбросы сточных вод весьма различаются на разных кожевенных фабриках, что обусловлено производственными процессами, сырьем и продуктами. В

[2] Количество и качество выбросов и отходов, получаемых на кожевенных предприятиях, во многом зависят от типа обрабатываемой кожи, источника кожевенного сырья и шкур, а также применяемых методов. В этих процессах используется значительное количество разнообразных химических веществ и запатентованных средств.

целом больше всего воды потребляется при операциях залички, но существенное количество воды потребляется также в процессах додубливания.

Сточные воды от процессов отмочно-зольного цеха (например, отмочки, мездрения шкур, обезволашивания и золения) и от соответствующего полоскания обычно сливаются вместе. Они могут содержать гольевое вещество, грязь, кровь и фекалии, то есть содержать значительные количества органических веществ и взвешенных твердых веществ.

Сточные воды от процессов кожевенного производства, обеззоливания и мягчения кожи могут содержать сульфиды, аммониевые соли и соли кальция и являются слабо щелочными. Основные загрязнители сточных вод от процессов пикелевания и дубления зависят от методов дубления. Сточные воды от окончательной отделки могут содержать полимеры лаков, растворители, цветные пигменты и коагулянты.

Возможности повышения эффективности путем изменения процесса являются весьма существенными, их следует четко осознавать при проектировании сооружений и осуществлении процессов. Общие меры по удалению и очистке сточных вод и оптимизации процесса в дубильном производстве призваны уменьшить необходимость и интенсивность окончательной очистки стоков путем осуществления мер предотвращения образования сточных вод, включая:

- сокращение водопотребления путем повторного использования производственных стоков;
- использование периодической промывки партиями, а не непрерывной промывки в проточной воде;
- разделение потоков сточных вод (например, растворов от отмочки, богатых сульфидами стоков золения и хромсодержащих растворов) для повышения скорости и эффективности обработки. Кроме того, разделение потоков сточных вод помогает изолировать особо концентрированные или токсичные составы, что дает возможность удалить их отдельно и, возможно, восстановить для повторного использования;
- использование коротких легких фракций (то есть легких фракций с малым содержанием воды) в цикле дубления (например, использование легких фракций с содержанием воды от 20 до 40% относительно обычных легких фракций), что позволяет экономить до 70% воды и способствует фиксации хрома (в сочетании с повышением температуры в конце операции дубления);
- замену химикатов менее токсичными и легче поддающимися биоразложению химикатами, как определено ниже;
- по возможности, слоение кожевенного сырья перед обеззоливанием и дублением, чтобы улучшить проникновение дубильных химических веществ в структуру волокна и тем самым снизить потребление химикатов.

Рекомендуемые дополнительные методы, направленные на снижение образования конкретных загрязнителей в сточных водах, включают следующее:

ХПК/БПК и взвешенные твердые вещества

Приблизительно 75% органических загрязнителей (измеренных по биохимической потребности в кислороде [БПК] и химической потребности в кислороде [ХПК]) формируются в отмочно-зольном цехе, причем в основном

от процессов золения/обезволашивания. Кроме того, обезволашивание является основным источником общего содержания взвешенных твердых веществ. Дополнительным источником ХПК/БПК служит процесс обезжиривания. Общие концентрации ХПК/БПК могут достигать 200 тыс. мг/л. Меры по снижению содержания органических загрязнителей для этих потоков сточных вод включают следующее:

- пропускание сточных вод через решетку для удаления крупных твердых частиц;
- использование процесса ферментативного обезволашивания и извлечение волос для перепродажи, при этом уровень ХПК снижается на 40–50%;
- если используется обычный процесс зольного обезволашивания, то сточные воды следует фильтровать для извлечения волос перед растворением. Это помогает снизить ХПК на 15–20%, а общее содержание азота в смешанных сточных водах кожевенного завода – на 25–30%;
- повторное применение легкой фракции золения может уменьшить ХПК на 30–40%; содержание азота – на 35%, использование сульфидов – на 40%, а использование зольника – на 50%;
- применение легкоразлагаемых этоксилированных жирных спиртов вместо этоксилированных алкилфенолов в качестве поверхностно-активных веществ при обезжиривании;
- использование диоксида углерода (CO_2) для обеззоливания (например, для легкого кожевенного сырья крупного рогатого скота толщиной менее 3 мм). Для более толстого кожевенного сырья требуется повысить температуру легкой фракции (до 35°C) в процессе, и/или увеличить продолжительность процесса, и/или ввести небольшой объем вспомогательных веществ для обеззоливания.

Соли и общее содержание растворенных твердых веществ

Пикелевание и другие дубильные процессы приводят к появлению в потоках сточных вод солей/электролитов, измеряемых как общее содержание растворенных твердых веществ (ОСРТВ). Приблизительно 60% всех хлоридов образуются из используемой для консервирования соли, затем эти хлориды выводятся в сточных водах отмочки. Остальные хлориды образуются в основном в процессе пикелевания и в меньшей степени – при дублении и крашении. Кроме того, образование ОСРТВ вызвано использованием хлорида аммония и сульфата натрия. Концентрации ОСРТВ в сточных водах дубильного производства могут достигать 15 тыс. мг/л. При производстве кожи удаление отходов нейтрального электролита является важной проблемой, особенно для предприятий, расположенных в областях, не имеющих выхода к морю. Меры по снижению нагрузки ОСРТВ от консервации и обработки сырья включают следующее:

- использование естественного высыхания небольших кусков кожи на предприятиях в подходящей теплой сухой атмосфере;
- использование охлаждения для краткосрочного хранения недавно обработанного кожевенного сырья или кож и/или использование антисептиков для увеличения сроков хранения;
- стрижка и, по возможности, удаление прирезей перед мездрением или другими операциями залички;

- механическое или ручное удаление соли с кожевенного сырья и кож перед отмочкой;
- установка систем пикелевания, в которых не применяется соль, и использование неразбухающих полимерных сульфокислот (которые могут изменить характеристики кожи);
- применение не содержащих аммоний обеззоливающих агентов (например, разбавленных кислот или сложных эфиров) или обеззоливание с помощью CO_2 вместо солей аммония;
- при дублении следует использовать "короткие" легкие фракции, чтобы снизить химическое загрязнение. Фиксация хрома во время дубления усиливается путем использования методов дубления с сильным истощением раствора, включая "короткие" легкие фракции, что приводит к повышению температуры, удлинению срока дубления, увеличению щелочности раствора, а также снижению содержания нейтральных солей[3];
- непосредственное повторное использование легких фракций пикелевания там, где это целесообразно (если дубление производится в легкой фракции, то возможно лишь частичное повторное использование истощенного раствора дубления);
- непосредственное повторное использование легких фракций дубления[4];
- повторное использование надосадочной жидкости от восстановления хрома для большей экономии хрома;
- использование жидких красителей и синтанов.

Сульфиды

Неорганические сульфиды (NaHS или Na_2S) и золение используются в процессе обезволашивания, что может привести к тому, что в сточные воды попадут сульфид-содержащие растворы. Несмотря на то что полная замена используемых в этом процессе сульфидов нецелесообразна, особенно для шкур крупного рогатого скота, для уменьшения использования и сокращения сброса сульфидов рекомендуются следующие меры:

- использование ферментативного процесса обезволашивания;
- для обычных процессов зольного обезволашивания следует использовать сульфид и известь в 20–50% от общего раствора;
- поддержание показателя pH сульфидсодержащих сточных вод в щелочном диапазоне (>10). Обычная обработка заключается в окислении сточных вод, содержащих известь и сульфиды (из емкостей каталитического окисления или емкостей для аэрации). Следует исключить аварийные сбросы сульфида водорода (H_2S) с показателем концентрации водородных ионов pH<7, что может быть результатом, например, неправильного смешивания щелочных и кислотных потоков сточных вод и неконтролируемого сброса на этапах денитрификации.

[3] Скорость фиксации хрома можно повысить, применяя эти методы, а также при использовании соединений хрома, с преобладанием основных свойств, и двухосновных кислот. Дубление с сильным истощением позволяет снизить содержание хрома в растворе на 80–98% и снизить концентрацию хрома в сточных водах (4–25 мг/л). Уменьшение сбросов хрома в сточные воды может составить от 5–6 кг на тонну кожаного сырья (при обычном дублении) до 0,2–0,5 кг на тонну (при дублении с сильным истощением).

[4] Этот метод может существенно снизить уровень хрома в сточных водах от дубления (до 20% хрома, используемого при обычном процессе дубления, и до 50% при выделке овчин). Раствор, содержащий избыточный хром, не поддающийся непосредственному повторному использованию, можно осадить, а затем использовать повторно.

Соединения азота

Существенные нагрузки по азоту, приводящие к сбросам аммонийного азота, обычно связаны с процессами дубления. Использование солей аммония в этом процессе является основным источником аммонийного азота в сточных водах кожевенного производства (до 40%). Другими источниками аммонийного азота являются крашение и животные белки, получаемые в отмочно-зольных цехах. Большая часть всех азотосодержащих веществ (которые измеряются с использованием параметра "общее содержание азота по Кьельдалю" – TKN) сбрасывается в процессе золения в отмочно-зольных цехах, что в целом служит источником приблизительно 85% нагрузки TKN от дубильного производства.

Меры предотвращения и контроля, которые снижают органическую нагрузку (ХПК/БПК$_5$), могут также снизить уровень азота. Дополнительные меры по снижению содержания азотных соединений в сточных водах включают:

- использование не содержащих аммоний агентов обеззоливания (например, разбавленных кислот или сложных эфиров), если не используется обеззоливание CO_2;
- в тех случаях, когда сброс аммиака может оказать неблагоприятное воздействие на водоприемник, при обработке сточной воды следует использовать денитрификацию, чтобы преобразовать аммонийный азот в нитраты, однако требуются тщательные меры контроля, очистки и удаления для снижения потенциального риска формирования H_2S.

Хром и другие дубильные вещества

Соли трехвалентного хрома (Cr III) входят в число наиболее часто используемых дубильных веществ и являются источником большей части (приблизительно 75%) хрома в сточных водах. Остальная часть хрома обычно образуется при мокрых процессах додубливания, осушения и отжима голья. Восстанавливающие свойства отстоя кожевенного производства используются для стабилизации трехвалентного хрома и недопущения его перехода в шестивалентный хром (Cr VI), что является результатом присутствия органических соединений и сульфидов[5].

Для ограничения использования и сброса хрома необходимы следующие меры:

- рассмотрение возможности использования альтернативных агентов дубления вместо хрома или в дополнение к нему, учитывая токсичность и стойкость альтернативных агентов, а также использование и желательные свойства кожаного продукта[6];
- отказ от использования шестивалентного хрома и применение только трехвалентного хрома;
- повторное использование легких фракций хромирования. Это позволит сократить потребление

[5] Международный союз комиссий по окружающей среде (член Международного союза обществ технологов кожевенного производства и химиков – МСОТКПХ) утверждает, что для комплексного кожевенного производства от кожевенного сырья до "вет блю" самый низкий практически достижимый уровень хрома составляет 5000 мг трехвалентного хрома на килограмм сухого твердого вещества в смешанном отстое кожевенного производства, что достижимо при использовании наиболее передовых методов и технологий.

[6] Альтернативные минеральные агенты могут включать алюминий, диоксид титана и цирконий. Органические дубильные вещества могут включать растительные дубильные агенты, синтаны, смолы, полиакрилаты и альдегиды. Обычно растительные дубильные агенты создают малые риски для окружающей среды, здоровья и безопасности. Некоторые синтаны, смолы, полиакрилаты и альдегиды могут обладать низкой способностью к биоразложению и содержать азот или соединения, токсичные для людей или водной флоры и фауны, такие как формальдегид, глутаральдегид или мономеры (например, акриловую кислоту).

хрома до 20% уровня, используемого при обычном кожевенном производстве, и до 50% уровня, необходимого при выделке овчины. Раствор, содержащий избыточный хром, можно осадить, подкислить, а затем использовать повторно[7];

- снизить концентрацию хрома в отходах легкой фракции путем использования сильно истощаемых солей хрома и щелочных продуктов и/или повышения температуры флотации;
- избегать использования хрома, поскольку он может адсорбироваться на поверхности органических частиц различных размеров и не осаждаться из раствора. Необходимо обеспечить, чтобы эти частицы не попадали в сточные воды кожевенного производства и извлекались с помощью полиэлектролитов;
- отказаться от удаления шлама хромового дубления с помощью сжигания, поскольку в щелочной среде в присутствии избыточного кислорода возможен переход трехвалентного хрома в более токсичную – шестивалентную форму.

Химические реактивы для додубливания

В операциях додубливания используются химические вещества нескольких классов, включая агенты жирования, хлорсодержащие органические соединения, пропитывающие вещества, изолирующие соединения, маскирующие вещества и красители. Пропитывающие вещества используются для улучшения износостойкости, создания олеофобных или антиэлектростатических свойств, снижения газопроницаемости, уменьшения истираемости и придания огнезащитных свойств. Другие комплексообразующие вещества (например, карбоксильные кислоты, двухосновные карбоновые кислоты и их соответствующие соли) используются в качестве маскирующих веществ при хромовом дублении (некоторые фталаты, такие, как дифталаты натрия (DSP), также используются в качестве маскирующих веществ).

Меры, препятствующие попаданию этих химикатов в сточные воды, включают следующее:

- отказ от использования галогенсодержащих соединений (например, в растворах при жировании);
- извлечение пропитывающих веществ из промышленных стоков;
- отказ от использования изолирующих и смачивающих веществ, обладающих низкой способностью к биоразложению (например, этилендиаминтетраацетата);
- отказ от использования двухосновных карбоновых кислот для осаждения хрома во время предварительной обработки стоков;
- отказ от использования цапоновых красителей, содержащих канцерогенные амины (например, бифенил-4-амина и бензидина)[8];
- замена красителей на основе органических растворителей красителями, не содержащими галогены, красителями на водной основе и растворимыми в воде красителями для крашения и заключительных операций.

[7] Обычно используемые осаждающие реактивы включают карбонат натрия, гидроксид натрия и оксид магния. Флокуляцию можно повысить при добавке полиэлектролита. Шлам, получаемый после образования осадка и фильтрации, можно снова растворить в серной кислоте. При обычном дублении такой процесс повторного использования приводит к осветлению промышленных стоков, содержание хрома в которых обычно меньше 10 мг/л (в пересчете на хром). Осветленные промышленные стоки можно повторно использовать для пикелевания, легкой фракции дубления или отмочки.

[8] Директива Европейского парламента и Совета Европы, вносящая изменения в Директиву Совета Европы 76/769/EEC.

Биоциды

Биоциды обычно включаются в большинство жидких химических составов, таких как красители, агенты жирования и казеины для окончательной обработки. Биоциды потенциально токсичны, они содержат бактерициды и фунгициды. Бактерициды используются главным образом на начальных стадиях процесса изготовления кожи – этапах консервирования и отмочки. Фунгициды обычно используются от этапа пикелевания до этапа сушки, поскольку показатели pH при этих процессах идеальны для роста плесени. Кроме того, пестициды, используемые в сельскохозяйственном животноводстве (например, эктопаразитициды), также могут попадать в кожевенное сырье.

Биоциды, используемые в кожевенной отрасли, в основном являются неокисляющими биоцидами; они подразделяются на соединения четвертичного аммония, изотиазолы, тиокарбаматы и другие соединения (такие, как серосодержащие гетероциклические производные бензотиазола, например, 2-(тиоцианатометилтио)–1,3-бензотиазол [ТЦМТБ] и глутаральдегид). Фунгициды помимо прочих соединений включают производные фенола (ортофенилфенол), ТЦМТБ и карбаматы. Возможно также использовать галогенсодержащие органические соединения (например, бронопол [2-бром-2-нитропропан-1,3-диол]).

Для снижения потенциального воздействия биоцидов в сточных водах рекомендуются следующие меры:

- отказ от применения запрещенных хлорсодержащих/галогенсодержащих фенолов, а также запрещенных и менее поддающихся биоразложению биоцидов, содержащих мышьяк, ртуть и соединения на основе хлора[9];
- мониторинг использования биоцидов путем учета вводимых и исходящих биоцидов;
- меры по обращению с опасными химическими веществами приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Обработка технологических стоков

Методы обработки технологических стоков в этой отрасли промышленности включают исходное разделение и предварительную обработку для удаления/извлечения хрома; жироуловители, устройства для удаления масел с поверхности или водомасляные сепараторы для отделения флотируемых частиц; фильтрацию для отделения фильтруемых твердых частиц; усреднение расходов и нагрузок; осаждение с помощью осветлителей для снижения содержания взвешенных твердых частиц; биологическую очистку (обычно аэробную) для снижения содержания растворимых органических материалов (БПК); удаление биогенных веществ для снижения содержания азота и фосфора; хлорирование стоков, если требуется их обеззараживание; обезвоживание и захоронение отходов очистки в специальных местах для захоронения опасных отходов. Могут потребоваться дополнительные технические меры для i) более глубокого удаления металлов с использованием мембранного разделения или иных физико-химических технологий обработки, ii) снижения токсичности стоков путем использования соответствующей технологии (обратного осмоса, ионного обмена, активированного угля и т. д.), iii) снижения ОСРТВ в стоках с

[9] Согласно Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях.

помощью обратного осмоса или испарения и iv) улавливания и нейтрализации неприятных запахов.

Удаление и очистка технологических стоков и примеры подходов к очистке обсуждаются в **Общем руководстве по ОСЗТ**. При использовании этих технологий и методов надлежащей практики удаления и очистки сточных вод предприятия должны выполнять рекомендуемые нормы по сбросу сточных вод, которые приведены в соответствующей таблице раздела 2 настоящего документа для данной отрасли промышленности.

Другие источники сточных вод и водопотребление

Руководящие указания по удалению и очистке незагрязненных сточных вод от объектов хозяйственной инфраструктуры, незагрязненных ливневых стоков и хозяйственно-бытовых сточных вод приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Загрязненные потоки должны направляться в систему очистки технологических стоков. Рекомендации по снижению водопотребления, особенно там, где вода является ограниченным природным ресурсом, представлены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Атмосферные выбросы

Выбросы в атмосферу от дубильных производств включают органические растворители от операций дубления и окончательной обработки кожи; сульфиды из отмочно-зольного цеха и от обработки сточных вод; аммиак от операций, производимых в отмочно-зольном цехе, а также от дубления и додубливания; пыль / твердые частицы от различных операций технологического процесса; и запахи. Выбросы диоксида серы могут происходить во время отбеливания, операций додубливания или обеззоливания с помощью CO_2, но обычно они не представляют собой существенный источник выбросов.

Органические растворители

Органические растворители используются в процессах обезжиривания и окончательной отделки. Необработанные выбросы органических растворителей от процесса окончательной отделки обычно могут составлять от 800 до 3500 мг/м³. Приблизительно 50% выбросов летучих органических соединений (ЛОС) образуется при обработке в машинах для окончательной отделки распылением, а остальные 50% – в сушильных аппаратах. Возможно использование хлорсодержащих органических соединений и выбросы при процессах отмочки, обезжиривания, крашения, жирования и окончательной отделки.

Меры по предотвращению и контролю загрязнения включают следующее:

- рассмотрение возможности использования рецептур на водной основе (которые содержат малые количества растворителей) для окрашивания распылением;
- внедрение технологий экономии органических растворителей при окончательной отделке, таких как использование машин для нанесения покрытия валиком или машин для поливочного крашения там, где они применимы (например, нанесение толстых слоев при окончательной обработке), и другого использования установок для разбрызгивания, снабженных экономайзерами, и распылителей большого объема/низкого давления;

- отказ от использования растворителей, запрещенных в международном масштабе[10];
- контроль выбросов ЛОС путем использования методов вторичного контроля загрязнений и борьбы с ними, описанных в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Примерами специфических для данной отрасли промышленности методов контроля могут служить мокрые скрубберы (включая использование окисляющего средства для окисления формальдегида), адсорбция активированным углем, биофильтры (для удаления запахов), криогенная обработка, а также каталитическое или термическое окисление.

Сульфиды

Сульфиды используются в процессе обезволашивания. Выбросы сероводорода (H_2S) возможны при подкислении сульфидсодержащих растворов и при обычной производственной деятельности (например, открывании барабанов во время обеззоливания, операций по очистке/удалению осадка в стоках и ямах, а также массовой перекачке кислотных или хромовых растворов в емкости, содержащие растворы сульфида натрия). Сероводород вызывает раздражение и оказывает удушающее действие.

Меры по предотвращению и контролю выбросов сульфидов включают следующее:

- поддержка основного показателя pH на уровне более 10 в усреднительных резервуарах и резервуарах окисления сульфидов на предприятии;
- предотвращение возникновения анаэробных условий в сульфатсодержащих растворах и отстоях;
- добавление сульфата марганца к очищенным сточным водам, если это необходимо для усиления окисления сульфидов;
- в случае возможного формирования H_2S – использование соответствующей вентиляции для улавливания выбросов, сопровождаемой обработкой в мокрых скрубберах или с помощью биофильтров (особенно в устройствах для обработки сточных вод).

Аммиак

Выбросы аммиака возможны на некоторых этапах мокрой обработки (например, обеззоливания и обезволашивания, или во время сушки, если она используется для содействия проникновению красителя в процессе окраски). Предотвращение и контроль выбросов аммиака можно обеспечить путем использования соответствующей вентиляции, после чего используют мокрую очистку кислым раствором в скруббере.

Пыль

Пыль и взвешенные вещества могут формироваться при различных операциях (например, хранении и погрузке-разгрузке порошкообразных химических веществ, сухом строгании, шлифовании, в пылеотсасывающих устройствах, пескоструйных барабанах и при тяжке). Для снижения выбросов пыли следует применять централизованную систему, используя при необходимости циклоны, скрубберы и/или рукавные фильтры.

Запахи

Источниками запаха могут быть кожевенное сырье, процессы гниения, а также такие соединения, как сульфиды, меркаптаны и органические растворители. Меры по

[10] См. список растворителей, запрещенных Монреальским протоколом по веществам, разрушающим озоновый слой. Страна-исполнитель может разработать нормативные акты с планом-графиком исключения конкретных растворителей.

предотвращению и контролю возникновения запахов включают следующее:

- надлежащее консервирование кожевенного сырья;
- сокращение времени нахождения отстоя в концентраторе, обезвоживание уплотненного шлама путем центрифугирования или в фильтр-прессе и сушки полученного фильтрационного осадка. От шламов, содержащих менее 30% твердых веществ, могут исходить особенно сильные запахи;
- вентиляция участков дубления и контроль вытяжки с участков, где формируются запахи (например, где осадок сточных вод загущается и обезвоживается), путем использования биофильтра и/или мокрого скруббера с кислотой, щелочью или окисляющим веществом.

Твердые отходы

Твердые отходы включают соль от присыпок кожевенного сырья; обрезки кожевенного сырья; волосы от процессов золения/обезволашивания, которые могут содержать известь и сульфиды; а также мездру от кожевенного сырья. Другие твердые отходы включают остатки щетины "вет блю", которые содержат оксид хрома (Cr_2O_3); обрезки "вет блю", которые создаются в процессе окончательной отделки и содержат оксид хрома, синтаны и красители; а также пыль от шлифовки, которая тоже содержит оксид хрома, синтаны и красители. Восстанавливающие свойства отстоя кожевенного производства стабилизируют трехвалентный хром и препятствуют его преобразованию в шестивалентный хром благодаря присутствию органических соединений и сульфидов.

Меры по предотвращению и контролю образования твердых отходов включают следующее:

- сокращение потребления агентов в технологических процессах (особенно осадителей при обработке сточных вод) до разумно возможного объема;
- разделение различных сточных вод/фракций отходов для облегчения извлечения и повторного использования (например, при производстве игрушек и кормов для домашних животных и искусственной кожи);
- повторное использование осадка в качестве компоста/почвоулучшителя или при анаэробной переработке для производства энергии. Получаемый при технологическом процессе шлам можно использовать для удобрения компостом или в сельском хозяйстве после соответствующей оценки содержания загрязняющих веществ и потенциального воздействия на почву и подземные воды[11];
- удаление неизвлекаемых и непригодных для повторного использования отходов и отстоев с помощью соответствующих методов в зависимости от уровня опасности отходов, как описано в **Общем руководстве по ОСЗТ**[12].

Опасные материалы

При дублении и окончательной отделке кожи используется много опасных химикатов. Руководство по обращению с опасными материалами, включая их погрузку-разгрузку, хранение и транспортировку, приведено в **Общем руководстве по ОСЗТ.**

[11] Необходимо учитывать национальные требования по предельно допустимым концентрациям опасных веществ в отстоях сельскохозяйственного применения.

[12] Сжигание должно производиться только согласно отраслевым методам надлежащей практики с соблюдением температуры, времени пребывания и остальных необходимых условий, для того чтобы исключить выбросы токсичных веществ (например, шестивалентного хрома, диоксинов/фуранов).

1.2 Охрана труда и техника безопасности

Проблемы охраны труда и техники безопасности, связанные со строительством и выводом из эксплуатации дубильных производств и предприятий по окончательной отделке кожи, являются общими для большинства крупных производств и рассматриваются в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Специфические проблемы охраны труда и техники безопасности, связанные с операциями дубления и окончательной отделки кожи, включают прежде всего следующее:

- воздействие химических веществ;
- воздействие биологически опасных веществ.

Источники химической опасности

Работники кожевенного завода могут подвергаться воздействию источников химической опасности во время погрузки, разгрузки, обработки и смешивания химикатов; во время мойки и удаления контейнеров, содержащих химикаты; а также во время очистки и удаления химических отходов и стоков. С источниками химической опасности следует обращаться согласно руководящим указаниям, приведенным в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Дополнительные рекомендации, применимые к предприятиям по дублению и окончательной отделке кожи, включают следующее:

- замена химикатов на основе органических растворителей химикатами на водной основе в процессах обезжиривания и окончательной обработки кожи;
- ограничение воздействия источников химической опасности путем внедрения процедур химической обработки, дозирования и передачи химикатов в полностью или частично закрытые системы с помощью автоматизированных линий;
- внедрение процедур и средств управления для разгрузки легких фракций с лопастей и барабанов;
- использование оборудования и методов (например, нанесение покрытий валиком) для сведения к минимуму загрязнения воздуха внутри сооружений (например, во время распыления и общих операций окончательной обработки);
- использование систем аспирации и вентиляция на участках и в машинах для сухого строгания, шлифования, обеспыливания, распыления и взвешивания (например, химикатов);
- использование средств индивидуальной защиты (например, перчаток, защитных очков, ботинок, фартуков, масок, капюшонов и респираторов), особенно в мокрых зонах кожевенного производства. При работе с порошкообразными и жидкими химикатами необходимо использовать респираторы/маски с фильтрами для задержания частиц примесей и защитные очки.

Хранение, погрузка и разгрузка химикатов

Помимо мер по обращению с опасными материалами, которые обсуждаются в **Общем руководстве по ОСЗТ**, на дубильных производствах и предприятиях по окончательной отделке кожи необходимо применять следующие меры:

- химикаты, способные вступать в реакцию друг с другом, следует хранить отдельно. В частности, кислоты должны храниться отдельно от сульфида

натрия, а щелочи – вдали от солей аммония, для того чтобы предотвратить случайное смешивание и образование опасных газов (например, H_2S, NH_3);

- трубы, клапаны и прочее оборудование должны быть спроектированы так, чтобы исключить неправильное добавление или смешивание несовместимых химикатов (например, из цистерны в несоответствующую емкость для хранения, особенно если существует возможность попадания кислоты в раствор сульфида);
- небольшие емкости (например, с красителями и образцами эмульсии для дубления кожи) должны надежно храниться в шкафах и на полках. Более тяжелые емкости (особенно те, которые содержат жидкие химикаты, такие как кислоты) должны храниться на деревянных или пластиковых поддонах на уровне пола;
- химикаты должны подаваться с мостков, проходящих над отмочно-зольными установками и барабанами дубления/додубливания. Они должны быть оборудованы резервуарами, специально приспособленными для этой цели и соединенными с осью барабана.

Источники биологической опасности

На работников могут воздействовать возбудители болезней, такие как бактерии, грибы, клещи и другие паразиты, которые могут присутствовать в кожевенном сырье или в производственном процессе. Меры предотвращения отрицательных последствий воздействия источников биологической опасности на работников включают следующее:

- информирование работников о потенциальных рисках воздействия биологических агентов и обучение распознаванию и снижению этих рисков;
- обеспечение средств индивидуальной защиты для уменьшения контакта с материалами, потенциально содержащими патогенные микроорганизмы;
- необходимо убедиться, что лица с аллергическими реакциями на биологические агенты не работают с этими веществами.

Дополнительные руководящие указания по предотвращению биологической опасности и контролю ее источников приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ.**

1.3 Охрана здоровья и обеспечение безопасности местного населения

Воздействие на здоровье и безопасность местного населения при дублении и окончательной отделке кожи схоже с тем, что характерно для большинства производственных объектов, и обсуждается в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Решение этих вопросов включает, среди прочего, обеспечение безопасности дорожного движения и обращения с опасными материалами от поставки сырья до отгрузки готовой продукции.

Образующиеся при дублении кожи запахи обычно не представляют опасности, однако они могут стать раздражителем для местного населения. Помимо вышеописанных мер по предотвращению и контролю возникновения запахов в новых проектах необходимо учесть расположение предполагаемого объекта относительно жилых и других зон, используемых местным населением, и расстояния до них от объекта.

2.0 Показатели эффективности и мониторинг

2.1 Охрана окружающей среды

Нормативы выбросов и сбросов

В таблице 1 приведены нормативы сбросов для данной отрасли промышленности. Рекомендованные нормативы технологических выбросов и сбросов в данной отрасли соответствуют надлежащей международной отраслевой практике, которая зафиксирована в соответствующих стандартах стран с общепризнанной нормативно-правовой базой. Эти нормативы выполнимы при нормальном режиме работы в надлежащим образом спланированных и эксплуатируемых помещениях при использовании методов предотвращения загрязнения и контроля, описанных в предыдущих разделах настоящего документа. Указанные уровни должны обеспечиваться без разбавления и поддерживаться в течение не менее 95% времени эксплуатации установки или предприятия, рассчитываемого как доля рабочих часов в год. Отклонение от этих уровней с учетом конкретных местных условий проекта необходимо обосновать при проведении экологической оценки.

Нормативы выбросов от источников сжигания, связанного с производством пара и электроэнергии, источниками общей мощностью не более 50 МВт тепл., приводятся в **Общем руководстве по ОСЗТ**, а выбросов из источников с более высокой мощностью – в **Руководстве по ОСЗТ для тепловых электростанций**. Указания в отношении фоновых параметров окружающей среды с учетом общей нагрузки выбросов представлены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Нормативы сбросов применимы к прямым сбросам очищенных стоков в поверхностные воды общего пользования. Уровни сброса для конкретного участка можно установить в зависимости от наличия и состояния канализационных и очистных систем общего пользования либо при сбросе непосредственно в поверхностные воды в зависимости от классификации использования водоприемников, как описано в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Использование ресурсов

В таблицах 2–7 приведены примеры потребления ресурсов и образования отходов в данной отрасли. Отраслевые контрольные показатели даны исключительно для сравнения, и при реализации каждого отдельного проекта необходимо стремиться к постоянному улучшению этих показателей.

Таблица 1. Уровни сбросов при дублении и окончательной отделке кожи

Загрязняющие вещества	Единицы измерения	Нормативные значения
pH	pH	6–9
БПК$_5$	мг/л	50
ХПК	мг/л	250
Общее содержание взвешенных твердых веществ	мг/л	50
Сульфиды	мг/л	1,0
Хром (шестивалентный)	мг/л	0,1
Хром, общее содержание	мг/л	0,5
Хлориды	мг/л	1 000
Сульфаты	мг/л	300
Аммиак	мг/л	10
Масла и жиры	мг/л	10
Азот общий	мг/л	10
Фосфор общий	мг/л	2
Фенолы	мг/л	0,5
Общее содержание колиформных бактерий	НВЧ[a]/100 мл	400
Повышение температуры	°C	<3[b]

Примечания:
[a] НВЧ = Наиболее вероятное число.
[b] На границе научно установленной зоны смешивания с учетом качества воды в источнике, вида водопользования водоприёмника, возможных потребителей воды и ассимилирующей способности водного объекта.

Таблица 2. Уровни выбросов в атмосферу при окончательной отделке кожи

Загрязняющие вещества	(кг опасных загрязнителей воздуха (ОЗВ) на 100 кв. м обработанной кожи)
Кожа для обивки (≥40 г дополн./м^2)	1,3/0,2
Кожа для обивки (<40 г дополн./м^2)	3,3/1,2
Водостойкая / специальная кожа	2,7/2,4
Неводостойкая кожа	1,8/1,1

Источник: Опасные загрязнители воздуха согласно United States 40 CFR, Part 63, Subpart TTTT.

Таблица 3. Характеристики загрязнения промышленных стоков от процессов дубления[abc]

Значения в расчете на тонну кожевенного сырья	Вода ($м^3$/т)	ХПК (кг/т)	БПК$_5$ (кг/т)	ВТЧ (кг/т)	Cr(III) (кг/т)	Сульфиды (кг/т)
Процесс для соленых шкур крупного рогатого скота[d]	12–50	145–230	48–86	85–155	3–7	2–9
Свиные шкуры	32–69	140–320	52–115	70–135	3–6	3–7
Овечьи шкуры (мокросоленые)	110–265	330–1005	135–397	175–352	9–15	6–20
Меховые овчины	360	780	220	195	20	–

Примечания:

[a] Типичные характеристики загрязнения при использовании методов надлежащей практики. Они включают характеристики загрязнения от операций отмочно-зольного цеха, дубления, додубливания, крашения и окончательной отделки.

[b] Все приведенные значения получены при обработке с использованием методов надлежащей практики. Международный союз комиссий по окружающей среде сообщает, что эти диапазоны отражают изменения в составе сырья и колебания параметров технологических процессов.

[c] Принимая во внимание растущую важность сохранения водных ресурсов, Международный союз комиссий по окружающей среде указывает, что эти методы приводят к более высокому уровню загрязнения с точки зрения концентрации. Поэтому комиссия Международного союза комиссий по окружающей среде потребовала, чтобы регулирующие органы ограничивали сбросы в единицах массы, а не концентрации.

[d] Значения при обработке козьих шкур близки к значениям при обработке шкур крупного рогатого скота.

Источники: IUE (2004); EC IPPC (2001).

Таблица 4. Характеристики загрязнения промышленных стоков от процессов дубления[abc] (продолжение)

Значения в расчете на тонну кожевенного сырья	TKN (кг/т)	Хлориды (кг/т)	SO_4 (кг/т)	Масла/жиры (кг/т)	ОСРТВ (кг/т)
Процесс для соленых шкур крупного рогатого скота[d]	10–17	145–220	45–110	9–18	300–520
Свиные шкуры	12–20	80–240	40–100	34–71	180–500
Овечьи шкуры (мокросоленые)	21–44	210–640	45–110	40–150	–
Меховые овчины	21	910	--	40–150	1520

Примечания:

[a] Типичные характеристики загрязнения при использовании методов надлежащей практики. Они включают характеристики загрязнения от операций отмочно-зольного цеха, дубления, додубливания, крашения и окончательной отделки.

[b] Все приведенные значения получены при обработке с использованием методов надлежащей практики. Международный союз комиссий по окружающей среде сообщает, что эти диапазоны отражают изменения составе сырья и колебания параметров технологических процессов.

[c] Принимая во внимание растущую важность сохранения водных ресурсов, Международный Союз экономистов указывает, что эти методы приводят к более высокому уровню загрязнения с точки зрения концентрации. Поэтому комиссия Международного Союза экономистов потребовала, чтобы регулирующие органы ограничивали сбросы в единицах массы, а не концентрации.

[d] Значения при обработке козьих шкур близки к значениям при обработке шкур крупного рогатого скота.

Источники: IUE (2004); EC IPPC (2001).

Таблица 5. Формирование сухого осадка от обработки сточных вод кожевенного производства

Параметры	Формирование осадка кг РТЧ на тонну кожевенного сырья
Осадок (общий)	200[a]
Первичная обработка	
Смешивание + осаждение	80
Смешивание + химическая обработка + осаждение	150–200
Смешивание + химическая обработка + флотация	150–200
Биологическая обработка	
Первичная или химическая обработка + продолженная аэрация	70–150[b]
Первичная или химическая обработка + продолженная аэрация с нитрификацией и денитрификацией	130–150[b]
Первичная или химическая обработка + дополнительные аэрируемые накопители	100–140
Анаэробная обработка (накопитель или UASB)[c]	60–100
Мембранный биологический реактор (МБР)	d

Примечания:

[a] 500 кг (приблизительно 40% содержащегося сухого вещества).

[b] Без химической обработки.

[c] Смешивается с 75% сточных вод бытовой канализации, UASB = взвешенный слой верхнего анаэробного осадка.

[d] Приблизительно 7% метаболизированного ХПК включается в дополнительное образование осадка по сравнению с 30–50% в обычной системе аэротенка.

Источник: IUE (2004), EC IPPC (2001).

Таблица 6. Формирование твердых отходов

Выход на единицу продукции	Нагрузка на единицу массы	Отраслевой контрольный показатель
Твердые отходы (опасные/неопасные) (соленые шкуры крупного рогатого скота, обычное хромовое дубление)	кг/тонна	450–730
Выбросы в атмосферу (органические растворители) (соленые шкуры крупного рогатого скота, обычное хромовое дубление)	кг/тонна	Приблизительно 40

Источник: EC IPPC (2001).

Таблица 7. Потребление ресурсов и энергии

Потребление на единицу продукции	Нагрузка на единицу массы	Отраслевой контрольный показатель
Энергия/Топливо Потребление энергии на единицу продукции (соленые шкуры крупного рогатого скота, обычное хромовое дубление)	ГДж/тонна	9,3–42
Материалы Потребление химических веществ (соленые шкуры крупного рогатого скота, обычное хромовое дубление)	кг/тонна	Приблизительно 500

Источник: EC IPPC (2001).

Мониторинг состояния окружающей среды

Программы мониторинга состояния окружающей среды для данной отрасли следует выстраивать с учетом необходимости охвата всех видов деятельности, которые потенциально могут оказать существенное воздействие на состояние окружающей среды при их осуществлении как в нормальном, так и нештатном режиме. Мониторинг

состояния окружающей среды следует вести по прямым или косвенным показателям выбросов, сбросов и использования ресурсов, применимым к данному проекту.

Частота проведения мониторинга должна быть достаточной для получения репрезентативных данных по параметру, мониторинг которого проводится. Мониторинг должны осуществлять специально подготовленные лица в соответствии с процедурами мониторинга и учета данных с использованием оборудования, прошедшего надлежащее тарирование и техническое обслуживание. Данные мониторинга следует регулярно анализировать и изучать, сопоставляя их с действующими стандартами в целях принятия при необходимости мер по исправлению ситуации. Дополнительные указания по программам мониторинга содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

2.2 Охрана труда и техника безопасности

Указания по охране труда и технике безопасности

Соблюдение норм охраны труда и техники безопасности следует оценивать на основании опубликованных международных рекомендаций по показателям воздействия вредных производственных факторов, примерами которых являются, в частности, указания по пороговым предельным значениям (TLV®) воздействия на рабочем месте и показателям биологического воздействия (BEIs®), публикуемые Американской конференцией государственных специалистов по гигиене труда (ACGIH)[13], Карманный справочник по источникам химической опасности, публикуемый Национальным институтом гигиены и охраны труда (NIOSH) Соединенных Штатов Америки[14], показатели допустимых уровней воздействия (PELs), публикуемые Управлением охраны труда (OSHA) Соединенных Штатов Америки[15], индикативные показатели предельно допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны, публикуемые странами – членами Европейского союза[16], или данные из иных аналогичных источников.

Показатели травматизма и частота несчастных случаев со смертельным исходом

Исполнителям проектов следует стремиться к полному искоренению несчастных случаев на производстве с участием занятых в проекте работников (нанятых непосредственно исполнителями проекта либо субподрядчиками), особенно несчастных случаев, способных привести к потере рабочего времени, инвалидности различной степени тяжести или даже смертельному исходу. Показатели частоты несчастных случаев на объекте можно сопоставлять с опубликованными показателями предприятий данной отрасли в развитых странах, которые можно получить из таких источников, как, например, Бюро трудовой статистики США и Инспекция по промышленной гигиене и охране труда Соединенного Королевства[17].

Мониторинг соблюдения норм охраны труда и техники безопасности

Следует вести мониторинг рабочей среды на наличие вредных производственных факторов, характерных для

[13] См. http://www.acgih.org/TLV/ и http://www.acgih.org/store/.

[14] См. http://www.cdc.gov/niosh/npg/.

[15] См. http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9992.

[16] См. http://europe.osha.eu.int/good_practice/risks/ds/oel/.

[17] См. http://www.bls.gov/iif/ и http://www.hse.gov.uk/statistics/index.htm.

данного проекта. Процесс мониторинга должны разрабатывать и осуществлять уполномоченные специалисты[18] в рамках программы мониторинга соблюдения норм охраны труда и техники безопасности. Предприятиям следует также вести журналы учета случаев производственного травматизма и профессиональных заболеваний, а также опасных происшествий и несчастных случаев. Дополнительные указания по программам мониторинга соблюдения норм охраны труда и техники безопасности содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

[18] К таким уполномоченным специалистам могут относиться сертифицированные специалисты по промышленной гигиене, дипломированные специалисты по гигиене труда, сертифицированные специалисты по охране труда или специалисты аналогичной квалификации.

3.0 Справочная литература и дополнительные источники информации

COTANCE (Confederation of Tanning Industries of the European Union). 2002. The European Tanning Industry Sustainability Review. Brussels, Belgium: COTANCE.

Environment Australia. 1999. National Pollutant Inventory. Emission Estimation Technique Manual for Leather Tanning and Finishing. Canberra, Australia.

European Commission, Directorate General JRC, Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). 2001. Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins. BREF. May. Sevilla, Spain: IPPC.

International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS), IU Commission Environment (IUE). 2004. Technical Guidelines for Environmental Protection Aspects for the World Leather Industry. Pembroke, UK: IULTCS. Доступно по адресу: http://www.iultcs.org/environment.asp

Japan International Center for Occupational Safety and Health (JICOSH). 2001–02. Accident Frequency Rates and Severity Rates by Industry. Tokyo, Japan: JICOSH.

Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), Environmental Directorate. 2004. Emission Scenario Document on Leather Processing. ENV/JM/MONO(2004)13. Paris, France: OECD.

United Nations Industrial Development Organization (UNIDO). 2000. Pollutants in Tannery Effluents. Regional Program for Pollution Control in the Tanning Industry in South-East Asia. Prepared by M. Bosnic, J. Buljan and R.P. Daniels. US/RAS/92/120: UNIDO.

United Nations Industrial Development Organization (UNIDO). 2000. Occupational Safety and Health Aspects of Leather Manufacture – Guidelines and Recommendations for Managers and Supervisors of Tanneries and Effluent Treatment Plants. Prepared by J. Buljan, A. Sahasranaman, and J. Hannak. India: RePO-UNIDO and Council for Leather Exports (CLE).

US Department of Labor, Bureau of Labor Statistics. 1995–2003. Leather Tanning and Finishing, Occupational Injuries and Illnesses: Industry Data, Years 1995–2003. Washington, DC: US Department of Labor.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 1997. AP-42 Emission Factors. Leather Tanning. Section 9.15. Washington, DC: US EPA.

US Environmental Protection Agency (US EPA). Effluent Limitations Guidelines, Leather Tanning and Finishing Point Source Category. 40 CFR Part 425. Washington, DC: US EPA.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 2002 National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Leather Finishing Operations; Final Rule. 40 CFR Part 63, Subpart TTTT. February 2002. Washington, DC: US EPA.

Приложение А. Общее описание видов деятельности, относящихся к данной отрасли

На предприятиях по дублению и окончательной отделке кожи кожевенное сырье обычно перерабатывается в кожу, которую затем отделывают и используют для получения широкого спектра продуктов. Дубление – это процесс, используемый для стабилизации кожевенного сырья в кожу – не поддающийся гниению продукт.

В настоящем руководстве основное внимание уделяется обработке шкур крупного рогатого скота и овечьего кожевенного сырья. В целом процессы кожевенного производства можно разбить на четыре основные стадии, которые включают хранение кожевенного сырья, а также операции отмочки, золения, дубления, додубливания и окончательной отделки.

Предварительное хранение/хранение кожевенного сырья и операции отмочно-зольного цеха

Обычно кожевенное сырье и шкуры покупают на рынках кожевенного сырья или непосредственно со скотобоен и поставляют на кожевенные фабрики или в цеха обезволашивания овчин (предприятия, где обрабатывают шкуры и кожевенное сырье, преимущественно овечьи шкуры перед дублением). Часто производится консервирование кожевенного сырья перед транспортировкой на кожевенную фабрику/в цех обезволашивания овчин по мере необходимости, чтобы предотвратить гниение. На кожевенной фабрике или в цехе обезволашивания овчин кожевенное сырье предварительно сортируют, обрезают, консервируют и хранят.

Сортировка и обрезка

Кожевенное сырье делится на несколько сортов согласно размеру, весу, качеству и полу. Обычно обрезку производят в ходе сортировки.

Консервация и хранение

Если кожевенное сырье невозможно обработать немедленно, его обычно консервируют, чтобы предотвратить гниение. Методы консервации для длительного хранения (до шести месяцев) включают солку, тузлукование, сушку в тени или сухую солку. Для краткосрочного хранения (обычно в течение двух–пяти дней) применяют охлаждение с использованием дробленого льда или хранение в холодильнике, а также биоциды/антисептики/фунгициды (например, 2-[тиоцианатометилтио]-1,3-бензотиазол, который обычно называют ТЦМТБ (бусан-30А), изотиазолоны, калий диметилдитиокарбамат, хлорит натрия, бензалконий хлорид, фторид натрия и борную кислоту). Некоторые из этих веществ также используются во время отмочки, пикелевания и сохранения "вет блю".

Несмотря на то что консервацию часто проводят в скотобойне или на рынке кожевенного сырья, этот процесс может быть повторен на кожевенной фабрике для обеспечения более длительного и более эффективного хранения. Обычно кожевенное сырье хранят на поддонах в вентилируемых или кондиционируемых/охлаждаемых участках. С места хранения кожевенное сырье попадает в отмочно-зольный цех. Процессы, обычно производимые в отмочно-зольном цехе кожевенной фабрики, включают

отмочку, обезволашивание, золение и мездрение шкуры, в то время как в цехах обезволашивания овчин обычно выполняют аналогичные процессы, специфические для овечьих шкур.

Отмочка

Отмочку применяют, чтобы кожевенное сырье могло повторно сорбировать всю воду, потерянную после снятия шкуры, а также для очистки и удаления межволоконных веществ. Обычно отмочка производится в технологических аппаратах (например, смесителях, барабанах, ямах или подводящих каналах) в два этапа, а именно: отмочка грязи для удаления соли и грязи и основная отмочка. Воду в ванне для отмочки меняют каждые 8 часов, чтобы предотвратить рост бактерий. Добавки для отмочки включают поверхностно-активные вещества, ферментные препараты, бактерициды и щелочные продукты.

Обезволашивание и золение шкур крупного рогатого скота

Обезволашивание и золение шкур используются для удаления волос, межволоконных веществ и эпидермиса, а также чтобы вскрыть структуру волокон. Эти процессы производятся в емкостях (например, барабанах, баркасах [баках с перемешивающим устройством типа гребного колеса], смесителях или чанах). Обезволашивание включает использование химической и механической очистки с разрушением волос или без него. Устранение ороговевшего материала (например, волос, корней волос, эпидермиса) и жиров из овчин включает использование неорганических сульфидов (NaHS или Na_2S) и золение. Обработка органическими составами, такими как меркаптаны или меркаптоуксусный натрий, в сочетании с сильными щелочными и аминосоединениями является альтернативой обработке сульфидами. Можно добавить ферментативные препараты, чтобы усилить обезволашивание, причем эта технология считается более чистой по сравнению с обычным процессом обезволашивания – золения.

Крашение и золение овечьих шкур

Крашение используется для разрушения луковиц шерсти в овечьих шкурах, чтобы облегчить выдергивание шерстяных волокон из кожи. Краситель обычно состоит из чрезвычайно вязкой смеси сульфида натрия и извести, его наносят с бахтарменной стороны шкуры с помощью распылительной машины или вручную и оставляют на нескольких часов. Затем шерсть сгоняют из кожи вручную или механическим способом. После сгона шерсти шкуры золят в технологических аппаратах подобно шкурам крупного рогатого скота.

Мездрение

Мездрение – это механический процесс, в ходе которого с кожевенного сырья соскабливают лишний органический материал (например, соединительные ткани и жир). Мездрильная машина состоит из валиков и вращающихся винтовых ножей, которыми обрабатывают шкуры. Мездрение свежего кожевенного сырья после отмочки называют "сырым мездрением". Мездрение, которое производят после золения и обезволашивания, называют "зольным мездрением".

Операции кожевенного цеха

Операции кожевенного цеха, во время которых законсервированное кожевенное сырье преобразуется в

кожу, обычно включают обеззоливание, мягчение кожи, обезжиривание, пикелевание, заличку, дубление, обезвоживание/отжим/выравнивание, слоение и строгание. Обеззоливание, мягчение кожи и пикелевание могут также проводиться в цехе обезволашивания овчин, которые продают пикелеванные шкуры как промежуточный продукт.

Обеззоливание

Обеззоливание включает удаление остаточной извести из шкур и подготовку шкур к мягчению. Обычно процесс включает постепенное снижение показателя pH путем промывки и добавления обеззоливающих химикатов (например, среди прочих, сульфата аммония [$(NH_4)_2SO_4$], хлорида аммония [NH_4Cl], бисульфата натрия [$NaHSO_3$]); повышение температуры; и, наконец, удаление остаточных химикатов и разложившихся компонентов шкуры.

При альтернативных процессах используют обеззоливание диоксидом углерода (CO_2) или обеззоливающими агентами, не содержащими аммоний (например, разбавленными кислотами или сложными эфирами), которые могут полностью или частично заменить соли аммония, используемые при обычном обеззоливании. Для более толстых шкур повышают температуру флотации (до 35°C), увеличивают продолжительность процесса и вводят небольшое количество обеззоливающих добавок. Обычно обеззоливание производят в технологических аппаратах (например, барабанах, смесителях или баркасах).

Мягчение кожи

Мягчение кожи позволяет добиться частичного разложения неколлагеновых белков, обеспечиваемого ферментативными препаратами, улучшить лицевую сторону кожевенного сырья и облегчить последующую обработку и тяжку кожи. На этом этапе также удаляется подсед (например, корни волос и другие нежелательные материалы). Количество используемых ферментов является основным фактором при определении окончательных характеристик кожи в отношении твердости (например, требуется более низкая концентрация фермента) или мягкости готовых продуктов (например, требуется более высокая концентрация фермента).

Обезжиривание

При обезжиривании из жирных шкур (например, овечьих и свиных) удаляется лишний жир, чтобы предотвратить образование нерастворимых хромовых омыляющих веществ или наплывов жира (белый жирный материал на поверхности кожи) на более поздней стадии. Кожное сало трудно удалить из-за наличия глицеридов и необходимости высокой температуры плавления. Для обезжиривания обычно используется один из трех методов: обезжиривание в водной среде с помощью неионогенного поверхностно-активного вещества и обезжиривающих добавок; обезжиривание в водной среде с помощью органических растворителей, неионогенных поверхностно-активных веществ и обезжиривающих добавок; а также обезжиривание в среде органического растворителя.

Используемый для обезжиривания растворитель (например, керосин, уайт-спирит, бутилокситол, этилокситол, ТХЭ, ПХЭ, монохлорбензол и перхлорбензол) можно частично восстановить, повторно использовать экстракционные растворы и извлечь естественный жир для коммерческого использования. Требуемое количество поверхностно-активного вещества уменьшается по мере увеличения использования органических растворителей.

Пикелевание

Пикелевание проводится, чтобы снизить показатель pH кожи перед минеральным дублением и некоторыми видами органического дубления (например, хромовым дублением, дублением глутардиальдегидом, растительным дублением, дублением смолами и синтетическим дублением). Очень часто дубление производится в растворе пикелевания. Подвергнутые пикелеванию шкуры можно продавать; в них содержатся фунгициды, чтобы защитить их от плесени во время хранения. Легкие фракции пикелевания (водный раствор, в котором проводится процесс пикелевания) обычно имеют высокую концентрацию солей, которую можно снизить при использовании кислот, уменьшающих поглощение воды кожей (например, кислот, не вызывающих набухания, обычно ароматических сульфоновых кислот).

Заличка "вет вайт"

В процессе залички изменяются физические и химические характеристики кожи, повышается качество кожи, особенно в отношении плотности лицевой части, и уменьшается поглощение хрома, что снижается его потребление. К агентам залички относятся соли алюминия, связанный с полиакрилатами алюминий, производные глутаральдегида, синтаны (синтетические танины, обычно получаемые при обработке ароматических веществ, таких как крезолы, фенолы и нафталины, формальдегидом и серной кислотой), оксид и соли титана и коллоидный диоксид кремния. Цирконий является эффективным веществом, используемым для получения белой кожи.

Некоторые агенты залички способны значительно повысить температуру усадки коллагена. Прошедшую заличку шкуру можно расслоить и подвергнуть строганию, что позволяет избежать строгания хромированной кожи и дополнительно снизить потребление хрома для производства кожи. Некоторые рецептуры залички могут быть объединены с бесхромовыми агентами дубления для получения бесхромовой кожи. Однако бесхромовая заличка может оказаться неприменимой, если в готовом кожаном продукте требуется хромирование или если заличка приводит к недопустимой окраске кожи.

Дубление

Дубление позволяет стабилизовать волокно коллагена путем формирования поперечных связей. Дубленое кожевенное сырье является пригодным для продажи промежуточными продуктами ("вет блю"). Все агенты дубления можно разбить на три основные группы: минеральные (хромовые) агенты дубления; растительные агенты дубления; а также альтернативные агенты дубления (например, синтаны, альдегиды и масляные агенты дубления). Приблизительно 90% кож дубят с использованием солей хрома (в трехвалентной форме), прежде всего сульфата трехвалентного хрома.

Процесс растительного дубления не является альтернативой процессу хромового дубления, поскольку в результате этих двух процессов получаются различные продукты. При использовании растительного дубления получается относительно плотная, бледно-коричневая кожа, которая обычно темнеет при дневном свете. Растительное дубление часто используют, чтобы получить подошвенную кожу, пояса и другие кожаные изделия. Однако при отсутствии специальной обработки подвергнутые растительному дублению кожи обладают низкой гидротермальной стабильностью, ограниченной влагонепроницаемостью и являются гидрофильными.

Обычно для извлечения легких фракций растительного дубления используют ультрафильтрацию.

Дубление с помощью органических агентов проводят, используя полимеры или конденсированные растительные полифенолы с альдегидными кросс-линкерами; при этом можно получить не содержащую минералов кожу с высокой гидротермальной стабильностью, аналогичную коже, полученной при хромовом дублении. Однако при дублении органическими агентами кожа обычно более заполнена (например, кожа с интерстициальным внутритканевым пространством, заполненными материалом наполнителя) и гидрофильна, чем кожа хромового дубления. При полуметаллическом дублении также можно получить бесхромовую кожу, обладающую столь же высокой гидротермальной стабильностью. Такой процесс дубления проводят, используя набор солей металлов, предпочтительно, но не исключительно соли трехвалентного алюминия и растительный полифенол, содержащий группы пирогаллола, часто в форме гидролизуемых дубильных веществ.

Обезвоживание, отжим и выравнивание

После дубления кожи сушат, промывают и либо подвешивают для старения, либо укладывают в коробки и впоследствии отжимают (например, доводят до однородного полусухого состояния с содержанием влаги порядка 50–60%, необходимым для определенных операций окончательной отделки, при этом кожи пропускают через отжимную машину или между обжимающими барабанами), чтобы уменьшить содержание влаги перед последующим механическим воздействием. Выравнивание (обработка лицевой поверхности влажной кожи для удаления лишней воды с целью устранения морщин и неровностей, улучшения внешнего вида кожи и устранения натяжений, чтобы кожа стала плоской) может производиться путем тяжки кожи.

Слоение

Операция слоения заключается в доведении кожевенного сырья или кожи до определенной толщины. Если кожевенное сырье является достаточно толстым, то слоение может привести к получению лицевого спилка и бахтарменного спилка, которые можно переработать в готовую кожу. Хотя спилок можно получить перед дублением, после дубления или после сушки, обычно его получают после дубления.

Строгание

Строгание производят, чтобы обеспечить одинаковую толщину всей дубленой или крастовой кожи. К нему прибегают, если слоение невозможно или если требуется незначительно изменить толщину.

Операции додубливания

Операции додубливания включают нейтрализацию и отбеливание, за которыми следуют додубливание, крашение и жирование. Обычно эти процессы проводят в одном технологическом аппарате. Могут также выполняться специализированные операции, чтобы придать определенные свойства кожаному продукту (например, водоотталкивающую способность или влагонепроницаемость, олеофобность, газопроницаемость, огнестойкость, износостойкость при истирании и антиэлектростатические свойства).

Нейтрализация

Нейтрализация – это процесс, во время которого показатель pH дубленого кожевенного сырья доводится до значения, подходящего для додубливания, крашения и жирования. Нейтрализацию проводят с помощью слабых щелочей (например, бикарбоната натрия или бикарбоната аммония, формиатов или ацетатов). После нейтрализации кожу можно высушить, при этом получается промежуточный товарный продукт, который называется "белый краст".

Отбеливание

Кожи растительного дубления и кожи с шерстью или волосами иногда требуется отбелить, чтобы удалить пятна или уменьшить окраску перед додубливанием и крашением. Более блеклый цвет можно обеспечить, используя обработку химикатами (например, отбеливающими средствами) или подвергая кожу воздействию солнца/погодных факторов.

Додубливание

Процесс додубливания производится для улучшения характеристик кожи и свойств повторного увлажнения (например, введение жидкости, такой как вода, в кожевенное сырье или высушенную кожу) кожевенного сырья, что необходимо для облегчения и оптимизации последующего процесса крашения. Для додубливания кожи можно использовать широкий спектр химикатов, включая растительные дубильные экстракты, синтаны, альдегиды, смолы и минеральные дубители.

Крашение

Крашение производится для получения требуемого цвета кожевенного сырья. Обычно используются водные кислотные красители. Основные и реактивные красители применяются реже. Используется широкий спектр красителей, обеспечивающих различные характеристики и физико-химические свойства (например, светостойкость, стойкость к миграции поливинилхлорида, способность впитывать пот и т. д.).

Жирование

Жирование – это процесс, при котором на кожи наносят смазку, чтобы получить продукт с определенными характеристиками и восстановить содержание жира, потерянного при предыдущих процедурах. Используемые жиры могут быть животного или растительного происхождения либо синтетическими продуктами на основе минеральных масел. Жирование кожи – это старый метод, который используется главным образом для более тяжелой кожи, дубленной растительными агентами. Отжатые кожи обрабатывают в барабане смесью расплавленного жира. Затем додубленные, окрашенные и подвергнутые жированию кожи подкисляют муравьиной кислотой для фиксации и обычно моют перед старением, чтобы жир впитался с поверхности во внутреннюю часть кожи.

Сушка

Цель сушки – высушить кожу для оптимизации ее качества. Методы сушки включают отжим, выравнивание, центрифугирование, сушку в подвешенном состоянии, вакуумную сушку, сушку на пуговицах (кожа сушится на рамках, растянутая с помощью пуговиц), сушку с помощью пасты (метод сушки, используемый для верха обуви с

исправленной лицевой стороной) и пересушку. Отжим и выравнивание используются для снижения содержания влаги перед использованием другого метода сушки. После сушки кожа становится "крастом" – товарным хорошо хранящимся промежуточным продуктом.

Операции отделки

Операции отделки улучшают внешний вид кожи и обеспечивают рабочие характеристики готовой кожи в отношении цвета, блеска, гибкости, адгезии, тактильных свойств, а также другие свойства, включая способность к растяжению, стойкость к разрыву, свето- и потостойкость, проницаемость для испарения и водонепроницаемость. Операции окончательной обработки можно разделить на механические процессы окончательной обработки и нанесение покрытий на поверхность.

Механические процессы окончательной обработки

Для улучшения внешнего вида и тактильных свойств кожи можно произвести широкий спектр операций механической окончательной обработки. Приведенный ниже список операций включает обычно используемые механические операции окончательной обработки, хотя он не является исчерпывающим и существует много других операций, применяемых для специальных кож:

- предварительная обработка (оптимизация содержания влаги в кожах для последующих операций);
- тяжка (смягчение и вытяжка кожи);
- шлифовка/обеспыливание (шлифование поверхности кожи и удаление образующейся пыли;
- сухая выделка (механическое смягчение);
- полировка;
- нанесение покрытий/бескрасочное тиснение (выравнивание или печатание рисунка на коже).

Эти операции могут производиться до нанесения покрытий, после него или в процессе нанесения покрытий.

Нанесение покрытий на поверхность

Существует широкий спектр методов нанесения покрытий на поверхность, включая следующее:

- набивка или нанесение с помощью щеток отделочной смеси на поверхность кожи;
- нанесение покрытия методом распыления, которое включает распыление отделочного материала с помощью сжатого воздуха в окрасочных камерах;
- нанесение покрытия наливом, когда кожа проходит под плоской струёй раствора грунта;
- нанесение покрытия валиком, когда отделочная смесь наносится с помощью валика;
- перенос покрытия, когда на кожу, предварительно обработанную клеящим материалом, наносят пленку или фольгу.

Продукты для окончательной обработки включают полиуретаны, химикаты на основе акрилов, кремнийорганические, маслянистые и воскообразные соединения и т. д.