

УДК 502.3:675.02

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОТРАБОТАННЫХ
РАСТВОРОВ КОЛЛАГЕНПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО
ПРОИЗВОДСТВА**

Докт.техн.наук	К.Бейсеуов
Канд.физ-мат.наук	Е.Сыргалиев
Канд.техн.наук	Ж.Керимкул
	Е.Ж.Усенбеков
	К.К.Бейсеуова

В работе приведены данные о составе отработанных технологических растворов в подготовительных и основных процессах кожевенного производства.

Главной задачей промышленной экологии является адаптация промышленного производства к правильному функционированию и устойчивому равновесию природных систем. Решение этой задачи достигается оптимизацией технологии производства и природопользования путем создания экологически обусловленных технологий (эко-технологий) во всех отраслях промышленности. При этом экотехнологии совмещают в себе принципы энерго- и ресурсосберегающих, мало- и безотходных технологий.

Традиционные технологии переработки коллагенсодержащего сырья и его отходов, используемые в настоящее время многими предприятиями, в соответствии с экологическими критериями, относятся к экологически несостоятельным. Это связано с тем, что природоохранные мероприятия с их использованием основываются на экстенсивных методах борьбы с загрязнениями, основанные на очистке сточных вод и захоронении большинства твердых не утилизируемых отходов (шлам, ил), не устрояющие угрозы окружающей среде.

Типовые экотехнологии переработки коллагенсодержащего сырья и его отходов, разработанные в последние годы, и внедренные на некоторых предприятиях, существенно повышают природоохранную эффективность этих технологий. Они включают: использование безводных способов обработки, уменьшения жидкостного коэффициента, совмещение некоторых процессов в едином режиме, уменьшения расхода химических материалов, применения новых экологически безо-

пасных веществ и материалов, многократное использования отработанных растворов, рекуперация химических реактивов из отработанных растворов для повторного использования, внедрения в некоторых процессах замкнутого цикла водоснабжения, уменьшение ХПК, БПК₅, токсичности отработанных растворов. Эти технологии позволяют значительно уменьшить напряженность работы очистных сооружений (химической и биологической очистки) и рационально использовать водные ресурсы.

Принимая во внимание, что мировая кожевенная промышленность перерабатывает в год 4,8 млн. тонн крупных шкур и расход воды около 65 м³ на 1 тонну сырья, получим, что необходимое количество воды будет 300 млн.м³. Добавим к тому воду, расходуемую на переработку мелких шкур (овец, коз - 400 л/шт.), получим 150 млн.м³ [1]. Общее количество воды составит 450 млн.м³ в год.

Из них 60%, или 270 млн.м³, приходится на подготовительные процессы и 40%, или 180 млн.м³ - на преддубильные, собственно дубление и красильно-жировальные процессы.

В таблице 1 приводится усредненная характеристика производственных стоков, образующихся при переработке 1 тонны сырья крупного рогатого скота на выпуск мягких кож [2].

Таблица 1

Характеристика отработанных технологических растворов в производстве мягких кож из шкур крупного рогатого скота по группам процессов

Параметры	Всего на 1 тонну сырья	Отмока	Обезволаживание, золение	Обеззолаживание, мягчение	Пикелевание, дубление	Красильно-жировальные процессы
БПК ₅ , кг	75-90	7,5-9,0	52-63	2,5	1	11,5-14,5
%	100	10	70	3	1,2	15
ХПК, кг	200-220	30-33	110-120	6	2	50-58
%	100	15	55	3	1	25
Окисляемость, кг	110-130	14-17	70-82			14-17
%	100	13	64			23
Взвесь, кг	140	7	77			56
%	100	5	55			40
Засоление, кг	250-350	150-210		20-30	60-90	17-25
%	100	60		8	25	7
Токсичность экв. %	2,5		1,9	-	0,6	
%	100		76		24	
Вода, м ³	65	15	22	15	1	12
%	100	23	34	23	1,5	18,5

Теоретический анализ экологических показателей отработанных технологических растворов дает основание утверждать, что:

- стоки после отмоки и подготовительных процессов несут в себе более половины нечистот, составляющими которых являются продукты обработки шкур и неиспользованные химические материалы; эти стоки являются наиболее токсичными, засоленными, мутными, велики по объему и имеют наибольшее содержание нерастворимых веществ органического и неорганического происхождения; токсичность их обусловлена высоким содержанием сульфидов, деградированными белками и, прежде всего, кератиновыми, особенно при использовании технологий, предусматривающей уничтожение волоса;
- стоки после красильно-жировальных процессов занимают следующее место по тем самым показателям;
- стоки после хромового дубления являются токсичными из-за содержания в них растворимых соединений хрома III и нейтральных солей, но при этом не отличаются высокими значениями показателей.

Следует помнить, что деградированные кератины, как и сульфиды, обладают сильным токсичным действием и по существу являются ядами по отношению к живым организмам различного происхождения.

Кожевенная промышленность потребляет ежегодно 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 [3].

Влияя на состав и свойства природных вод, соединения хрома вызывают необратимые изменения в организмах растений и животных, а через них воздействуют на всю биосферу.

Считается, что CrVI более ядовит, чем CrIII. Однако в условиях природных вод возможны взаимные переходы. Хром VI легко восстанавливается до хром III в присутствии железа II, сульфитов, некоторых органических веществ, содержащих SH-группы.

Хром III быстро окисляется при наличии соединений марганца, кислорода, под действием света, особенно УФ излучения.

Действие хрома во всех случаях приводит к ухудшению показателей обмена веществ. Эти изменения особенно выражены в печени [4]. Сравнительные опыты, проведенные на белых мышах и крысах, свидетельствуют о том, что параметры токсичности в пересчете на элемент существенно не отличаются. Как бы там ни было, результаты исследований свидетельствуют о том, что токсичность растворимых соединений хрома III значительно выше, чем предполагалось ранее.

В таблице 2 представлены данные анализа отработанного раствора после типового процесса хромового дубления.

Таблица 2

Характеристика отработанного дубильного раствора

Показатели	Концентрация, г/л
Хром	6,26
Кислотность	15,00
Жир	6,31
Хлориды	18,2
Сухой остаток/общ/	116,20
Взвесь	3,76
Азот по Кьельдалю	1,11
БПК ₅ /20 °С/	4,92
ХПК	18,90
РН	3,3

Следует учитывать и то, что потерями такого количества хрома отработанными растворами нельзя пренебречь не только с точки зрения потребления и токсичности, но также и с точки зрения его большой стоимости (800 - 1000 \$ USA за 1 тонну).

Большая часть кожевенных заводов не обладает отдельной канализацией технологических растворов, что затрудняет, а точнее, не позволяет проводить эффективную рекуперацию применяемых материалов. Это приводит к неоправданно большому их потреблению и засорению окружающей среды.

Растворы смешиваются перед сбросом, освобождаются от механических включений и направляются на локальную станцию предварительной очистки.

В нижеследующей таблице 3 приведены типичные данные, представленные Французским техническим кожевенным центром (СТС) и Американским агентством охраны окружающей среды (ЕРА), характеризующие смесь отработанных технологических растворов, образующуюся при переработке одной тонны крупного кожевенного сырья и направляемую на локальную станцию очистки перед сбросом [5,6].

Таблица 3

Характеристика производственных стоков

Показатели (кг)	СТС	ЕРА
БПК ₅ /20 °С/	75-95	95
ХПК	200-220	260
Окисляемые субстанции $\frac{2БПК_5 + ХПК}{3}$	110-130	-
Взвесь	140	140
Сольность	250-350	-
Токсичность в экв.токс. /по тесту на дафнии/	2,5	-
Сульфиды	9	8,5
Хром	6	4,3
Объем	65000	53000

Для сравнения в таблице 4 приведем требования к стокам, сбрасываемым в городской коллектор и среду обитания.

Таблица 4

Требования к стокам

Показатели	Требования	
	растворы, сбрасываемые в городской коллектор, мг/дм ³	очищенные воды, сбрасываемые в среду обитания, мг/дм ³
Взвесь.	<300	<20
БПК ₅	<300	<10
ХПК	-	<75
Азот (NH ₃ ⁺)	<150	<10
Хром (Cr ³⁺)	<0,2	<0,2
Сульфиды (S ²⁻)	<1,0	<0,1
Фенолы	<5	<0,1
Жировые вещества	<60	-
Кислород	-	>5
pH	6-10	6,5-8,5
Температура °C	<30	<30

Из приведенных данных видно, что до недавнего времени не все кожевенные предприятия обращали внимание на такие показатели, как температура, pH, содержание азота, кислорода. Ужесточение требований служб по надзору за состоянием сточных вод заставляет нас вновь возвращаться к проблеме восстановления экологического равновесия путем сокращения потребления и повышения использования химических материалов в технологических процессах.

Литература

1. British Leather Manufacturer's Research Association, Northampton, U.K., 1987.
2. Бейсеуов К.Б. Новое в минеральном дублении кож. -М.: Легпром-бытиздат, 1993, 128 с.
3. Бейсеуов К.Б., Сыргалиев Е.О., Усенбеков Е.Ж. Экологическая характеристика производства кожи и меха. //Тауар, Алматы, 1998, №4, сс.22-25.
4. Davis M.N., Scroggie J.G. Recyclage direct des bains de chrome, Technicuiz 14, 1980, № 4, pp 52-60
5. Hahert N.P. Recycling in the tanning industry, JSLTC, v.69, 1980, pp. 89-103.
6. Lucr W. High exhaustion tannage as alternation to recycling for efficient chrome utilization, JALCA, № 4, 1983, 90-105.

Таразский Государственный университет им.М.Х.Дулати
Южно-Казахстанский Государственный университет им.М.Ауезова

КОЛЛАГЕНӨНДЕУ ӨНДІРІСІНДЕГІ ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ СИПАТТАМАСЫ

Техн. ғыл. докт.	Қ. Бейсеуов
Физ-мат. ғыл. канд.	Е. Сырғалиев
Техн. ғыл. канд.	Ж. Керімқұл
	Е. Ж. Усенбеков
	К. К. Бейсеуова

Бұл жұмыста былғары өндірісінің дайындық және негізгі процестерінің пайдаланылған технологиялық ерітінділерінің құрамы туралы мәліметтер келтіріген.