ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК
ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ИТС 40–2021

ДУБЛЕНИЕ, КРАШЕНИЕ, ВЫДЕЛКА ШКУР И КОЖИ





Москва
2021

Содержание

Введение IV
Предисловие VI
Область применения 1
Раздел 1 Общая информация о кожевенной промышленности в России и за рубежом 4
1.1 Анализ состояния кожевенной отрасли 4
1.2 Экологические проблемы кожевенного производства 10
Раздел 2 Особенности технологических процессов производства кожи 12
2.1 Характеристика кожевенного сырья 12
2.2 Отмочно-зольные процессы и операции 13
2.3 Преддубильно-дубильные процессы и операции 15
2.4 Красильно-жировальные процессы и операции 18
2.5 Сушильные процессы и операции 20
2.6 Отделочные процессы и операции 22
2.7 Характеристика готовой кожи 23
2.8 Экономические аспекты применяемых технологий 27
Раздел 3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссий в окружающую среду. Описание вторичных ресурсов, формируемых при производстве кож 28
3.1 Материалы для производства кожи 32
3.2 Характеристика сточных вод кожевенного производства и особенности контроля их состава 33
3.3 Характеристика веществ, выделяемых в атмосферу, и особенности измерения данных выбросов 38
3.4 Вторичные продукты и отходы при производстве кожи 39
3.5 Способы очистки сточных вод кожевенного производства и их описание 40
3.6 Потребление энергии 43
3.7 Шум и вибрация 43
Раздел 4 Определение наилучших доступных технологий 44
4.1 Система экологического менеджмента 44
4.2 Обзор современных технологий, направленных на улучшение экологичности и ресурсоэффективности производства и выпускаемой продукции 45
4.2.1 Технологии, направленные на улучшение экологичности и ресурсоэффективности отмочно-зольных процессов и операций 46
4.2.2 Технологии, направленные на улучшение экологичности и ресурсоэффективности преддубильных и дубильных процессов и операций 51
4.2.3 Технологии, направленные на улучшение экологичности и ресурсоэффективности красильно-жировальных процессов и операций 55
4.2.4 Технологии, направленные на улучшение экологичности и ресурсоэффективности отделочных процессов и операций 56

4.2.5 Технологии, обеспечивающие уменьшение расхода воды 57
4.2.6 Технологии очистки сточных вод 57
4.2.7 Технологии, направленные на устранение выбросов в атмосферу 61
4.2.8 Технологии, направленные на снижение расхода энергии, шума и вибрации 62
4.2.9 Технологии, направленные на снижение отходов 62
4.3 Анализ представленных технологий 63
Раздел 5 Наилучшие доступные технологии 72
5.1 Наилучшие доступные технологии в кожевенном производстве 72
5.1.1 НДТ 1 72
5.1.2 НДТ 2 72
5.1.3 НДТ 3 73
5.1.4 НДТ 4 73
5.1.5 НДТ 5 73
5.1.6 НДТ 6 73
5.1.7 НДТ 7 74
5.1.8 НДТ 8 74
5.1.9 НДТ 9 74
5.1.10 НДТ 10 75
5.1.11 НДТ 11 75
Раздел 6 Перспективные технологии 76
6.1 Восстановление и использование соли после предварительной механической очистки сырья 76
6.2 Технология непрерывного проведения процессов додубливания и крашения 76
6.3 Технологии использования солнечной энергии 76
6.4 Технология выращивания кожи (биофабрикация) 77
Заключительные положения и рекомендации 78
Приложение А (обязательное) Перечень маркерных веществ и технологических показателей 79
Приложение Б (обязательное) Перечень НДТ 82
Приложение В (обязательное) Ресурсная и энергетическая эффективность 83
Приложение Г (обязательное) Заключение по наилучшим доступным технологиям «Дубление, крашение, выделка шкур и кожи» 86
Библиография 96

Введение

Настоящий информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Дубление, крашение, выделка шкур и кожи» (далее – справочник НДТ) разработан на основе анализа технических, технологических и управленческих решений, применяемых при производстве натуральных кож.

Структура настоящего справочника НДТ соответствует ГОСТ Р 113.00.03-2019 «Наилучшие доступные технологии. Структура информационно-технического справочника» [1], термины приведены в соответствии с ГОСТ Р 56828.15-2016 «Наилучшие доступные технологии. Термины и определения» [2].

Краткое содержание справочника:

Введение. Содержит краткое описание и общую информацию о справочнике НДТ.

Предисловие. Указаны цель разработки настоящего справочника НДТ, его статус, законодательный контекст, краткое описание процедуры создания в соответствии с установленным порядком, а также взаимосвязь с аналогичными международными документами.

Область применения. Описаны основные виды деятельности, на которые распространяется действие настоящего справочника НДТ.

В **разделе 1** представлена информация о состоянии и уровне развития кожевенной индустрии в Российской Федерации и за рубежом, а также приведены основные факторы экологических проблем кожевенной промышленности.

В **раздел 2** описаны особенности технологических процессов и операций кожевенного производства по цехам, представлены характеристики сырья и готовой продукции, а также рассмотрены экономические аспекты применяемых технологий с учетом положений ГОСТ Р 113.00.04-2020 «Наилучшие доступные технологии. Формат описания технологий» [3].

В **разделе 3** представлена информация о текущих уровнях потребления сырья, материалов, энергетических ресурсов и эмиссий, маркерных веществах, характерных для кожевенного производства. Описаны способы очистки сточных вод.

Раздел подготовлен на основе данных, представленных предприятиями Российской Федерации в рамках разработки справочника НДТ, а также различных литературных источников с учетом положений [3].

В **разделе 4** приведен сравнительный анализ и особенности учета критериев отнесения технологий, технологических и управленческих решений к наилучшим доступным технологиям в соответствии с требованиями ГОСТ Р 56828.8-2015 «Наилучшие доступные технологии. Методические рекомендации по описанию наилучших доступных технологий в информационно-техническом справочнике по наилучшим доступным технологиям» [4].

В **разделе 5** приведены НДТ для производства кожи, включающие системы экологического и энергетического менеджмента, контроля и мониторинга технологических процессов, а также технические и технологические решения для повышения энергоэффективности, ресурсосбережения, снижения эмиссий загрязняющих веществ, методы обращения с отходами и вторичными продуктами производства в соответствии с ГОСТ Р 56828.8-2015 «Наилучшие доступные технологии. Методические рекомендации

по описанию наилучших доступных технологий в информационно-техническом справочнике по наилучшим доступным технологиям» [4].

В **разделе 6** описана информация о новых технологических, технических и управленческих решениях, способных на стадии промышленного внедрения обеспечить уровень воздействия на окружающую среду не ниже требований НДТ или же при соответствии им минимизировать производственные и/или экономические затраты, а также направленных на повышение энергоэффективности и ресурсосбережения. Раздел подготовлен с учетом положений ГОСТ Р 56828.1-2015 «Наилучшие доступные технологии. Методические рекомендации по описанию перспективных технологий в информационно-техническом справочнике по наилучшим доступным технологиям» [5].

Заключительные положения и рекомендации. Данный раздел включает в себя сведения о членах технической рабочей группы, принимавших участие в разработке настоящего справочника НДТ, и рекомендации о проведении дальнейших работ и сборе информации в области НДТ для рассматриваемой отрасли промышленности.

Приложения. Содержат перечень маркерных загрязняющих веществ, характерных для кожевенного производства, перечень технологических показателей, перечень НДТ, сведения о ресурсной (в том числе энергетической) эффективности, а также Заключение по наилучшим доступным технологиям.

Заключение по наилучшим доступным технологиям включает части справочника НДТ, содержащие:

- область применения;
- описание НДТ, уровни эмиссий, соответствующие НДТ (технологические показатели), а также информацию, позволяющую оценить их применимость;
- методы производственного экологического контроля (прежде всего – подходы к организации измерений, в том числе касающиеся систем автоматического контроля).

Заключения по наилучшим доступным технологиям приведено в справочнике НДТ для использования заинтересованными лицами, в том числе промышленными предприятиями, при формировании заявок на комплексные экологические разрешения, а также надзорными органами при выдаче комплексных экологических разрешений и является кратким описанием основных положений справочника, включая описание наилучших доступных технологий, информации, позволяющей оценить их применимость, уровни эмиссий и потребления ресурсов, методы производственного экологического контроля.

Приложения подготовлены с учетом положений ГОСТ Р 113.00.03-2019 «Наилучшие доступные технологии. Структура информационно-технического справочника» [1].

Библиография. Приведен перечень источников информации и нормативных правовых актов, использованных при разработке настоящего справочника НДТ.

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок разработки справочника НДТ установлены постановлением Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 года № 1458 «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям» [6]. Перечень областей применения наилучших доступных технологий определен распоряжением Правительства Российской Федерации от 24 декабря 2014 года № 2674-р «Об утверждении перечня областей применения наилучших доступных технологий» [7].

1 Статус документа

Настоящий справочник НДТ является документом национальной системы стандартизации.

2 Информация о разработчиках

Настоящий справочник НДТ разработан технической рабочей группой № 40 «Дубление, крашение, выделка шкур и кожи» (ТРГ 40), состав которой утвержден приказом Министерства промышленности и торговли Российской Федерации № 1174 от 2 апреля 2021 года о создании технической рабочей группы «Дубление, крашение, выделка шкур и кожи» [8].Справочник НДТ представлен на утверждение Бюро наилучших доступных технологий (далее – Бюро НДТ) (www.burondt.ru).

3 Краткая характеристика

Данный справочник НДТ содержит описание технологического цикла производства кожи и особенностей используемых материалов и оборудования, кроме того, в справочнике НДТ представлен обзор современных технологий, позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду, сократить водопотребление, повысить энергоэффективность и обеспечить ресурсосбережение. На основании приведенных данных сделан анализ и определены решения, являющиеся НДТ. В справочнике НДТ установлены соответствующие технологические показатели НДТ.

4 Взаимосвязь с международными, региональными аналогами

Настоящий справочник НДТ разработан с учетом опыта создания справочника ЕС по наилучшим доступным технологиям «Европейская комиссия. Комплексное предотвращение и контроль загрязнения окружающей среды. Наилучшие доступные технологии (НДТ). Справочный документ для дубления шкур и кожи. 2013 г.» (European Commission. Integrated Pollution and Control. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins. 2013) [9].

5 Сбор данных

Информация о технологических процессах, оборудовании, технических способах, методах, применяемых при производстве кожи в Российской Федерации, собрана в процессе разработки настоящего справочника НДТ в соответствии с Порядком сбора данных, необходимых для разработки справочника по наилучшим доступным технологиям и анализа приоритетных проблем отрасли, утвержденным приказом Минпромторга России от 18 декабря 2019 года № 4841 [10].

6 Взаимосвязь с другими справочниками НДТ

Взаимосвязь настоящего справочника НДТ с другими справочниками НДТ, разработанными или разрабатываемыми в соответствии с распоряжением Правительства Российской Федерации от 30 апреля 2019 года № 866-р [11], приведена в разделе «Область применения».

7 Информация об утверждении, опубликовании и введении в действие

Настоящий справочник НДТ утвержден приказом Росстандарта от 22 декабря 2021 г. № 2963.

Настоящий справочник НДТ введен в действие с 1 июня 2022 г., официально опубликован в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru).

8 Взамен ИТС 40–2017

«УТВЕРЖДАЮ»
Руководитель Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии
_____ А.Н. Шалаев
(подпись)
«01» апреля 2022 г.

ПОПРАВКА
в информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 40-2021 «Дубление, крашение, выделка шкур и кожи»

Структурный элемент справочника	Напечатано	Должно быть
стр. 81, Таблица А.2 – Перечень основных технологических показателей, процесс «Крашение, жирование, дублирование»	СПАВ	АСПАВ, КСПАВ, НСПАВ (суммарно)

Заместитель руководителя Бюро НДТ _____ М.В. Доброхотова
подпись инициалы и фамилия

Начальник отдела легкой, строительной и сельскохозяйственной промышленности _____ О.В. Гревцов
должность исполнителя подпись исполнителя инициалы и фамилия исполнителя

+7(495) 240-00-00, доб. 1400
номер служебного телефона исполнителя

«УТВЕРЖДАЮ»
Руководитель Федерального
агентства по техническому
регулированию и метрологии

_____ А.Н. Шалаев
(подпись)

«14» июня 2022 г.

ПОПРАВКА
в информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 40-2021 «Дубление, крашение, выделка шкур и кожи»

Структурный элемент справочника	Напечатано	Должно быть
стр. 79, Таблица А.2 – Перечень основных технологических показателей, процесс «Промывка», технологический показатель «ХПК», значение, не более (диапазон)	0,2	5
стр. 79, Таблица А.2 – Перечень основных технологических показателей, процесс «Отмока», технологический показатель «БПК полн.» значение, не более (диапазон)	2,3	0,6
стр. 80, Таблица А.2 – Перечень основных технологических показателей, процесс «Отмока», технологический показатель «Хлорид-анион (хлориды)» значение, не более (диапазон)	6,80	10,1
стр. 80, Таблица А.2 Перечень основных технологических показателей, процесс «золение-обезволашивание», технологический показатель «ХПК» значение, не более (диапазон)	3,7	13,7
стр. 80, Таблица А.2 Перечень основных технологических показателей, процесс «Золение-обезволашивание», технологический показатель «БПК полн.» значение, не более (диапазон)	13,1	11,7
стр. 80, Таблица А.2 Перечень основных технологических показателей, процесс «Пикелевание, дубление», технологический показатель «Хром трехвалентный», единица измерения	мг/дм^3	г/дм^3
стр. 81, Таблица А.2 – Перечень основных технологических показателей, процесс «Нейтрализация», технологический показатель «Хром трехвалентный», единица измерения	мг/дм^3	г/дм^3
стр. 92, Таблица Г.4 – Перечень основных технологических показателей НДТ, НДТ 2, технологический показатель «Хром трехвалентный», единица измерения	мг/дм^3	г/дм^3

стр. 92, Таблица Г.4 – Перечень основных технологических показателей НДТ, НДТ 3, технологический показатель «Хром трехвалентный», единица измерения	мг/дм^3	г/дм^3
стр. 92, Таблица Г.4 – Перечень основных технологических показателей НДТ, НДТ 7, технологический показатель «Хром трехвалентный», единица измерения	мг/дм^3	г/дм^3
стр. 92, Таблица Г.4 – Перечень основных технологических показателей НДТ, НДТ 8, технологический показатель «Хром трехвалентный», единица измерения	мг/дм^3	г/дм^3

Заместитель руководителя
Бюро НДТ _____ М.В. Доброхотова
подпись инициалы и фамилия

Старший инженер отдела
легкой, строительной
и сельскохозяйственной промышленности _____ Е.А. Фрундина
должность исполнителя подпись исполнителя инициалы и фамилия исполнителя

+7(495) 240-00-00, доб. 1402
номер служебного телефона исполнителя

ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ДУБЛЕНИЕ, КРАШЕНИЕ, ВЫДЕЛКА ШКУР И КОЖИ

Tanning, dyeing, dressing skins and leather

Дата введения 2022–06–01

Область применения

Настоящий справочник НДТ распространяется на следующие основные виды экономической деятельности без ограничений по производственной мощности:

- производство кожи из шкур крупного рогатого скота и лошадей;
- производство кож из шкур овец, коз и свиней;
- производство кож из шкур прочих животных, а также производство композиционной кожи[1].

В соответствии с общероссийским классификатором видов экономической деятельности кожевенное производство относится к 15 классу: «Производство кожи и изделий из кожи». Данный класс входит в состав «Раздела С – Обрабатывающие производства» классификатора 2021 года ОКВЭД-2.

В таблицах 1 и 2 приведены коды по ОКВЭД-2 (общероссийскому классификатору видов экономической деятельности) и ОКПД (общероссийскому классификатору продукции по видам экономической деятельности), соответствующие областям применения настоящего справочника НДТ.

Таблица 1 – Коды по ОКВЭД-2

Код по ОКВЭД-2	Наименование деятельности по ОКВЭД-2
15	Производство кожи и изделий из кожи
15.1	Дубление и отделка кожи, производство чемоданов, сумок, шорно-седельных изделий из кожи; выделка и крашение меха
15.11	Дубление и выделка кожи, выделка и крашение меха
15.11.2	Производство замши, пергаментной кожи, лакированной и металлизированной кожи
15.11.3	Дубление, выделка и крашение кожи из шкур крупного рогатого скота или животных семейства лошадиных
15.11.4	Дубление, выделка и крашение кожи из шкур овец, коз и свиней
15.11.5	Дубление, выделка и крашение кожи из шкур прочих животных, производство композиционной кожи
15.11.51	Дубление, выделка и крашение кожи из шкур прочих животных
15.11.52	Производство композиционной кожи
15.12	Производство чемоданов, дамских сумок и аналогичных изделий из кожи и других материалов; производство шорно-седельных и других изделий из кожи

[1] Здесь и далее по тексту справочника НДТ используется словосочетание «композиционная кожа» в соответствии с действующим общероссийским классификатором видов экономической деятельности.

Таблица 2 – Коды ОКПД-2

Код по ОКПД-2	Наименование продукции по ОКПД-2
15	Кожа и изделия из кожи
15.1	Кожа дубленая и выделанная; чемоданы, сумки дамские, изделия шорно-седельные и упряжь; меха выделанные и окрашенные
15.11	Кожа дубленая и выделанная; меха выделанные и окрашенные
15.11.2	Замша; кожа лаковая и кожа лаковая ламинированная; кожа металлизированная
15.11.21	Замша
15.11.22	Кожа лаковая и кожа лаковая ламинированная; кожа металлизированная
15.11.22.110	Кожа лаковая
15.11.22.120	Кожа лаковая ламинированная
15.11.22.130	Кожа металлизированная
15.11.3	Кожа из шкур крупного рогатого скота или животных семейства лошадиных без волосяного покрова
15.11.31	Кожа из целых шкур крупного рогатого скота без волосяного покрова
15.11.32	Кожа из нецелых шкур крупного рогатого скота без волосяного покрова
15.11.33	Кожа из шкур животных семейства лошадиных без волосяного покрова
15.11.4	Кожа из шкур овец, коз и свиней без волосяного покрова
15.11.41	Кожа из шкур овец и шкур ягнят без шерстного покрова
15.11.42	Кожа из шкур коз и козлят без волосяного покрова
15.11.43	Кожа из шкур свиней
15.11.5	Кожа из шкур прочих животных; композиционная кожа на основе натуральной кожи
15.11.51	Кожа из шкур прочих животных без волосяного покрова
15.11.52	Кожа композиционная на основе натуральной кожи или кожевенных волокон
15.11.9	Услуги по производству дубленой и выделанной кожи, выделанного и окрашенного меха отдельные, выполняемые субподрядчиком

Справочник НДТ также распространяется на процессы, связанные с основными видами деятельности, которые могут оказать влияние на объемы эмиссий или масштабы загрязнения окружающей среды, например, производственные процессы вспомогательных производств (приготовление химических материалов для отмочно-зольных, преддубильно-дубильных, красильно-жировальных и отделочных процессов, очистка сточных вод).

Справочник НДТ не распространяется на заготовку сырья.

Дополнительные виды деятельности, осуществляемые при производстве кожи, и соответствующие им справочники НДТ, определенные распоряжением Правительства Российской Федерации от 30 апреля 2019 г. № 866-р [11], приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Дополнительные виды деятельности, осуществляемые при производстве кожевенной продукции, и соответствующие им справочники НДТ

Вид деятельности	Наименование соответствующего справочника НДТ
Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух	Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 22-2016 «Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях» [12]
Очистка и утилизация сточных вод	Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 8-2015 «Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях» [13]
Утилизация и обезвреживание отходов	Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 15-2021 «Утилизация и обезвреживание отходов (кроме термических способов)» [14]
Размещение отходов	Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 17-2021 «Размещение отходов производства и потребления» [15]
Повышение энергетической эффективности	Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 48-2017 «Повышение энергетической эффективности при осуществлении хозяйственной и (или) иной деятельности» [16]

Раздел 1 Общая информация о кожевенной промышленности в России и за рубежом

1.1 Анализ состояния кожевенной отрасли

Ухудшение экологической обстановки на планете заставило производственников принять энергичные меры по сокращению использования токсичных веществ в технологии производства кожи. В этой связи в настоящее время пристальное внимание стали уделять разработке экологически чистых технологий. Ужесточение большинством европейских стран законодательных норм в отношении загрязнения воды, воздуха и почвы заставило кожевенные предприятия вплотную заняться новыми технологиями. Экологическая безопасность материала превратилась в своеобразный модный бренд. Многие мировые производители значительно сократили применение хромовых дубителей, сульфидов, аммонийных солей. Появилось новое поколение специализированных химических материалов и высокотехнологичного оборудования, способных обеспечить качественную и экологически безопасную технологию производства кож. Мировыми лидерами по качеству производимой натуральной кожи общепризнанно считаются европейские производители, в особенности итальянские (10-11% мирового объема). Итальянская кожевенная промышленность вырабатывает 160 млн м^2 мягких кож и 46 тыс. тонн жестких кож. По мнению ряда экспертов, одним из препятствий развития отрасли является низкая степень концентрации производства, которая характерна для многих европейских стран, а для Италии в наибольшей степени. Еще одной проблемой стала нехватка сырьевых ресурсов. Все перечисленные факторы привели к тому, что производство полуфабрикатов переместилось из европейских стран в развивающиеся страны с дешевым трудом, а в Европе сохранилось лишь изготовление кожи дорогого ассортимента.

В настоящее время наиболее быстрые темпы развития кожевенной промышленности характерны для стран Азии (Китая, Индии и т. д.) и южноамериканских стран (Бразилии, Аргентины и т. д.). Ставка на развитие национальной кожевенной промышленности делает их монополистами в решении проблем сырьевого обеспечения. Протекционистская политика ряда государств, направленная на создание условий для переработки кожевенного сырья отечественными предприятиями, привела к снижению его поставок на внешние рынки [17].

По объему производства и потенциалу первое место в мире занимают страны Азии, при этом доминирующее положение до недавнего времени сохранял Китай. Кожевенная промышленность в Китае предлагает широчайший ассортимент продукции по приемлемым ценам. Однако, как и во многих развитых странах, кожевенная отрасль Китая столкнулась с проблемами охраны окружающей среды. В этой связи ряд предприятий, не отвечающих требованиям, были вынуждены закрыться, а темпы роста кожевенной промышленности Китая замедлились [18].

Потенциальным лидером среди азиатских стран на данный момент является Индия, не нее приходится около 13% мирового производства кож. В стране имеется огромная сырьевая база для кожевенной промышленности, насчитывающая 212 миллионов голов КРС, 96 миллионов голов буйволов,144 миллиона коз и 53 миллиона овец [19].

Еще одним центром кожевенного производства в Азии является Бангладеш. Кожа, производимая здесь, экспортируется в 70 стран, крупнейшим импортером является Италия [20].

Также среди азиатских стран следует выделить Монголию, так как она на сегодняшний день входит в число ведущих стран мира по поголовью скота. Кожа, производимая в Монголии, активно экспортируется, а также используются на внутреннем рынке для производства обуви, пальто и других кожаных изделий [21].

Как уже говорилось, за странами Азии следуют южноамериканские страны (Бразилия, Аргентина и т. д.) достойно удерживая второе место. Общая численность КРС в южноамериканских странах составляет 24% от мирового стада. Большая часть кожевенного сырья подвергается переработке непосредственно в странах региона.

Североамериканские страны (США) производят значительное количество кож для верха обуви. Особую известность американские компании приобрели благодаря производству кордована.

Страны Африки хотя и располагают достаточной сырьевой базой, однако в целях защиты национальной кожевенной промышленности многие страны, например, Марокко, ограничивают экспорт местного кожсырья. Самое крупное производство кожи в Марокко, расположено в Фесе, где выделка кожи осуществляется по средневековым технологиям, без применения синтетических веществ [22].

В России на сегодняшний день качество производимых натуральных кож стремится достичь уровня мировых аналогов, хотя серьезной проблемой остается не только нехватка отечественного сырья, но и более высокая ее рентабельность экспорта за границу по сравнению с внутренними продажами. Основное кожевенное производство расположено в Центральном федеральном округе, на втором месте находится Приволжский федеральный округ, а третье место занимает Южный федеральный округ, доля остальных округов незначительна [23].

Центральный федеральный округ. АО «Русская кожа» (Рязанская область, г. Рязань), на его долю приходится 35% всего производства кож в России, что составляет порядка 720 тыс. м^2 ежемесячно. Основные производственные мощности расположены в Рязанской области и на Алтае, кроме того, заводы компании есть в Испании и Китае. Большая часть продукции отправляется на экспорт. Компания изготавливает кожи: для мебели, для верха обуви, для обивки автомобильных салонов и галантерейную кожу [24].

В Рязанской области функционирует еще одно кожевенное предприятие – ОА «Спасский кожевенный завод» (г. Спасск), предприятие производит: кожи для одежды, кожи для подкладки обуви и галантерейную кожу. Объем производства составляет порядка 100 тыс. м^2 в месяц [25].

В тройку лучших кожевенных заводов России по количеству и по качеству выпускаемой продукции входит ООО «Вяземский кожевенный завод» (Смоленская область, г. Вязьма). Объем производства составляет 140 тыс. м^2 готовой кожи ежемесячно. Завод производит широкий ассортимент кож, в том числе: для верха обуви, для подкладки обуви, для обивки автомобильных салонов, для мебели, галантерейную кожу и спилок. Предприятие импортирует готовую кожу в 12 стран мира [26].

Одним из ведущих производителей натуральной кожи в России является Рассказовский кожевенный завод «Раском» (Тамбовская область). Мощность производства составляет 150 тыс. м^2 кожевенных товаров в месяц. Правопреемником в настоящее

время стала производственная фирма «Раском», молодое кожевенное предприятие [27].

Ярославскую область представляют два кожевенных завода. АО «ХРОМ» (г. Ярославль) на сегодняшний день выпускает более 11 тыс. м^2 различных типов кож и спилка, порядка 1 тыс. м^2 в месяц [28]. ООО «Рыбинский кожевенный завод» (г. Рыбинск) производит: кожи для низа обуви, шорно-седельные кожи, полуфабрикат вет-блю, спилок и юфть для верха обуви. Мощности предприятия позволяют выпускать до 5 тыс. м^2 кож в месяц [29].

Значимым игроком на мировом рынке является АО «Верхневолжский кожевенный завод» (Тверская область, г. Осташков), который применяет бесхромовый метод дубления кожи. Данный метод дороже традиционного примерно на треть, но готовая кожа за счет более экологичной обработки полуфабриката пользуется большим спросом, в том числе и у европейских производителей. Кроме того, на предприятии освоен выпуск пищевого фибриллярного белка в виде порошка – говяжьего белка VT-PRO (коллагена) [30].

В Московской области расположены два кожевенных завода. ЗАО СКЗ «Труд» (г. Серпухов) перерабатывает все виды кожевенного сырья и выпускает более 1000 артикулов высококачественных кож, в том числе: для верха обуви, для подкладки обуви, для одежды, для перчаток и руковиц, а также галантерейную кожу. На заводе реализуется комплексная программа создания экспериментального образца экологически безопасного кожевенного производства с замкнутым водооборотом, кроме того, освоено производство кожи из шкур лосося и щуки [31]. Талдомский кожевенный завод (пгт Северный) предлагает кожевенный полуфабрикат вет-вайт (wet-white), вет-блю, краст, кожу для подкладки обуви и спилок. Производительность его составляет около 200 тыс. м^2 кожевенного полуфабриката и готовых кож в месяц [32].

Поволжский федеральный округ. Крупнейшим производителем округа является ОАО «Богородский завод хромовых кож». Предприятие выпускает кожи: для верха обуви, для подкладки обуви, для мебели, шорно-седельные и галантерейные кожи, а также производит спилок подкладочный и с покрывным крашением. Среднемесячный выпуск составляет 70 тыс. м^2 [33].

Самым молодым заводом в Нижегородской области является завод «Хромтан» (г. Богородск), объем производства составляет более 8 тыс. м^2 в месяц. К основным видам продукции предприятия относятся полуфабрикат краст, а также готовая кожа: для верха обуви, для подкладки обуви, галантерейная кожа и спилок [34].

Кировская область представлена двумя заводами. Кировский кожевенный завод «Артэкс» (г. Киров) производит широкий спектр кож, в том числе: шорно-седельную, для верха обуви, для одежды для подкладки обуви, галантерейную кожу и спилок, при этом выпуск составляет более 12 тыс. м^2 кожтоваров в месяц [35]. ООО «Вахруши-Юфть» (п. Вахруши) занимается производством кож с применением различных видов дубления, является одним из ведущих производителей в своей отрасли. Это первое предприятие в РФ, которое перешло на новейшую технологию – производство гидрофобной кожи хромового дубления [36].

АО «Сафьян» (Республика Татарстан, г. Казань) изготавливает натуральную кожу, полуфабрикат вет-блю и спилок [37].

Южный федеральный округ представлен двумя заводами. На ООО ПО «Шеврет» (Волгоградская область, г. Волгоград) в начале 2000-х годов произведе-

на реконструкция и модернизация производства оборудованием итальянской компании «Pajusco», что позволило заводу в настоящее время производить до 300 тонн не двоенного полуфабриката вет-блю в год (примерно 30 тыс. м^2 в месяц), который в полном объеме закупается европейскими кожевенными заводами для дальнейшей переработки в высококачественную кожу различного назначения [38]. ЗАО «Лайка» (Краснодарский край) занимается дублением и крашением кож [39].

Северо-Западный федеральный округ. Единственным в данном регионе производителем натуральной кожи является предприятие АО «Кожа» (г. Санкт-Петербург), которое производит разнообразный ассортимент кож: для верха обуви, для подкладки обуви, галантерейных, шорно-седельных, а также полуфабрикат краст. На предприятии внедрены технологии, позволившие сократить расход химических материалов на единицу продукции, снизить количество потребляемой воды, уменьшить выбросы экологически опасных веществ в атмосферу, в том числе органических растворителей. АО «Кожа» не производит размещение отходов кожевенного производства на полигонах, а передает их на использование в качестве сырьевого продукта [40].

Северо-Кавказский федеральный округ представляет ОАО «Чегемский кожевенный завод» в Кабардино-Балкарии (инициатор ООО «Кариста»). Это современное предприятие международного уровня, не имеющее аналогов в Южном федеральном округе. В настоящий момент завод способен перерабатывать 300 тонн сырья в месяц (порядка 350 тыс. м^2 в месяц). Используя лучшие мировые технологии и применяя современное оборудование, предприятие предлагает высококачественную отделку полуфабриката вет-блю до краста [41].

Дальневосточный федеральный округ. АО ФАПК «Сахабулт» (Республика Саха (Якутия)) – современное, высокотехнологичное предприятие, оснащенное итальянским и немецким оборудованием. Это единственный завод в России, перерабатывающий оленьи шкуры [42].

По оценкам BusinesStat, в 2019 году производство кожевенного сырья в России составило 19,6 млн м^2. По сравнению с 2015 годом выпуск снизился на 2,5%. В 2018-2019 гг. отмечалось сокращение производства, что обусловлено, прежде всего, насыщением сырьевых запасов у предприятий – покупателей кожевенного сырья, а также снижением спроса на продукцию после изменений в налоговом законодательстве в сфере возмещения НДС в кожевенной отрасли. За последние несколько лет, начиная с 2014 года, экспорт кожевенного полуфабриката ограничивался Минпромторгом России несколько раз ввиду нехватки сырья для собственных нужд кожевенной промышленности. Однако, несмотря на ограничения экспортных поставок, именно экспорт продолжает оставаться существенным стимулом для развития производства многих российских компаний. В 2020-2021 гг. наблюдается сокращение производства кожевенного сырья в стране, как следствие кризиса, вызванного эпидемией коронавируса. По прогнозам в 2022–2024 гг. выпуск продукции будет постепенно наращиваться и в 2024 году выпуск кожевенного сырья должен составить 18,9 млн м², что ниже уровня 2019 года на 3,5%.

Что касается импорта, то в период с 2015 по 2019 год динамика цен импортируемого кожевенного сырья в Россию отличалась разнонаправленностью. В целом за исследуемый период цена импорта кожевенного сырья в Россию выросла на 62,8%. По прогнозам BusinesStat, в период с 2021 по 2024 год цена импорта будет расти и достигнет 7,70 долларов за м^2 к концу периода (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Прогноз цены импорта кожевенного сырья в России на период 2021–2024 гг. согласно данным BusinesStat

Параметр	Год			
	2021	2022	2023	2024
Цена импорта, долл. за м^2	7,36	7,52	7,63	7,7
Динамика (% к предыдущему году)	2,2	2,1	1,5	1,0

Дальнейшее развитие кожевенной отрасли, по мнению её участников, во многом зависит от государственной политики в области поддержки отечественных производителей. С 2019 года в данном направлении приняты следующие решения:

1) Постановление Правительства РФ от 27 февраля 2019 года № 194 «О введении временного запрета на вывоз кожевенного полуфабриката из Российской Федерации»;

2) Постановление Правительства РФ от 02 сентября 2020 года № 1340 «О внесении изменений в Правила предоставления субсидий из федерального бюджета на стимулирование спроса и повышение конкурентоспособности российской промышленной продукции»;

3) Постановление Правительства РФ от 14 сентября 2020 года № 1426 «Об утверждении Правил предоставления субсидий российским организациям промышленности на возмещение части затрат на обслуживание кредитов, направленных на увеличение объемов реализации продукции и повышение конкурентоспособности российской промышленной продукции»;

4) Решение Коллегии Евразийской экономической комиссии от 22 сентября 2020 года № 112 «Об установлении ставок ввозных таможенных пошлин Единого таможенного тарифа Евразийского экономического союза в отношении красок, лаков и поверхностно-активных средств для кожевенно-обувной промышленности и внесении изменения в Перечень товаров и ставок, в отношении которых в течение переходного периода Республикой Армения применяются ставки ввозных таможенных пошлин, отличные от ставок Единого таможенного тарифа Евразийского экономического союза»;

5) Решение Совета Евразийской экономической комиссии от 30 октября 2020 года № 101 «О внесении изменений в единую Товарную номенклатуру внешнеэкономической деятельности Евразийского экономического союза и Единый таможенный тариф Евразийского экономического союза, а также в перечень чувствительных товаров, в отношении которых решение об изменении ставки ввозной таможенной пошлины принимается Советом Евразийской экономической комиссии, в отношении товаров для кожевенно-обувной промышленности»;

6) Постановление Правительства РФ от 28 декабря 2020 года № 2316 «О государственной поддержке российских организаций и индивидуальных предпринимателей в целях возмещения части затрат, связанных с участием в международных выставочно-ярмарочных мероприятиях»;

7) Постановление Правительства Российской Федерации от 03 декабря 2020 года № 2013 «О минимальной доле закупок товаров российского происхождения»;

8) Приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 25 января 2021 года № 172 «Об организации в Министерстве промышленности и торговли Российской Федерации работы по подтверждению целевого назначения ввозимых химических материалов для кожевенно-обувной промышленности».

Благодаря государственной поддержке и активной позиции отечественных производителей на сегодняшний день Россия входит в пятерку крупнейших производителей натуральной кожи (рисунок 1.1, 1.2), выпуская 9% мирового объема кож из шкур КРС и 2% кож из шкур овец и коз [43].



Рисунок 1.1 – Мировой объем производства кож из шкур КРС



Рисунок 1.2 – Мировой объем производства кож из шкур мелкого рогатого скота (МРС)

В долгосрочной перспективе развитие кожевенной отрасли будет зависеть от парадигмы потребления. Сегодня все больше покупателей стремятся приобретать экологичную продукцию, а это как раз товары из натуральных материалов, в том числе из кожи. Кожа – один из первых материалов, которые человек стал использовать для изготовления обуви и одежды. Она долговечна, хорошо носится, формоустойчива, гигроскопична, невероятно прочна и гигиенична – это природная мембрана. Кроме того, как и всякий органический материал, кожа легко утилизируется.

1.2 Экологические проблемы кожевенного производства

Наиболее масштабным последствием кожевенного производства с точки зрения экологии является значительное количество загрязненных сточных вод. Большинство обработок при производстве кожи происходит в водной среде, при этом расход воды определяется показателем жидкостного коэффициента (ЖК), который зависит от вида перерабатываемого кожевенного сырья [44]. Сточные воды представляют собой высококонцентрированную полидисперсную систему, содержащую: белки, жиры, шерсть, грязь, кусочки мездры, а также применяемые химические реагенты. Все эти вещества находятся в растворенном виде или в виде коллоидов, благодаря чему дисперсная система сточных вод является устойчивой, несмотря на то, что составляющие ее компоненты непрерывно вступают во взаимодействие друг с другом. Кроме того, анализ отработанных растворов показал, что от 30 до 50% химических реагентов остаются неиспользованными, а ведь при выработке кожи применяют более 150 химических веществ [45]. Наиболее вредными являются сточные воды после процесса дубления, хотя их объем составляет до 1% от всего количества сточных вод, но они наиболее концентрированы и, имея кислую реакцию (pH от 3 до 6,5), являются основным источником закисления сточных вод. Поступая не полностью окисленными в водоемы, они вызывают появление пены, окраски, запахов и привкусов воды, а также отрицательно влияют на живые организмы. Поэтому сточные воды кожевенных предприятий с точки зрения биохимической очистки относятся к группе тяжелых вод вследствие присутствия в них токсичных веществ высоких концентраций, препятствующих жизнедеятельности организмов. В настоящее время предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в сточных водах кожевенных предприятий строго регламентированы. В целом характер сточных вод кожевенных производств и их количество зависит от вида перерабатываемого сырья и применяемой технологии [44].

С экологической точки зрения наиболее рациональным способом отведения сточных вод кожевенных предприятий является разделение стоков отмочно-зольных, дубильных и красильных цехов, что позволит провести их обезвреживание с наименьшими затратами, а также применить на предприятии оборотное водоснабжение с использованием очищенной сточной воды. Содержание загрязнителей в сточных водах предприятий кожевенной промышленности настолько велико, что их попадание в водные объекты может вызвать необратимые процессы, вплоть до полного разрушения сложившейся экосистемы.

Для наиболее эффективного решения проблемы сточных вод защитные меры должны носить комплексный характер, осуществляться за счет снижения количества загрязняющих веществ и обеспечения надежной финишной очистки сточных вод с последующей утилизацией обезвоженного осадка. В случае очистки сточных вод с применением коагулянтов образуется значительное количество обезвоженного осадка – до 75% к массе перерабатываемого сырья, этот осадок имеет высокую влажность до 85% и требует больших затрат на его вывоз и захоронение.

Из-за чрезвычайно вредного воздействия отработанных растворов и отходов кожевенного производства на окружающую среду, а также огромного потребления воды и энергии, в западноевропейской кожевенной практике, к сожалению, наметилась устойчивая тенденция к перемещению производства полуфабриката вет-блю на восток (в

том числе и в Россию). Этот факт не может не вызывать беспокойства в плане защиты национальных экологических интересов [45].

Помимо производственных стоков, кожевенное производство характеризуется наличием атмосферных выбросов в виде паров химических веществ и пыли [29]. В сырейно-красильном производстве системами общеобменной вентиляции в атмосферу выбрасываются в виде пара, тумана, аэрозолей кислоты, щелочи. Выделяемая кожевенная пыль представляет собой крупнодисперсные частицы, образующиеся при шлифовании.

Наряду с указанными эмиссиями (стоки и атмосферные выбросы), оказывающими негативное воздействие на биосферу, кожевенное производство характеризуется наличием в рабочих зонах высокого уровня шума, вибрации и избыточного тепла.

Таким образом, на основании всего вышесказанного можно заключить, что при производстве кожи имеют место следующие виды загрязнений:

- механические загрязнения (запыление атмосферы, воды и почвы твердыми частицами);

- химические загрязнения (газообразные, жидкие и твердые химические соединения и элементы, попадающие в атмосферу, гидросферу и способные вступить во взаимодействие с окружающей средой);

- биологические загрязнения (все виды организмов, появившиеся при участии человека и наносящие вред ему самому или окружающей среде);

- физические загрязнения (все виды энергии: тепловая, механическая (включая вибрацию, шум, ультразвук), световая (инфракрасная, видимая и ультрафиолетовая части спектра), электромагнитные поля, ионизирующие излучения).

Кожевенные предприятия должны соблюдать требования природоохранного законодательства. Научно-технические нормативы воздействия на окружающую среду разрабатываются для производственных объектов в форме проектов томов нормативов допустимых сбросов (НДС), предельно допустимых выбросов (ПДВ), нормативов образования отходов и лимитов на их размещение (НООЛР).

В настоящее время все большее число предприятий берут курс на экологическую политику, за которой кроются уважительное отношение к ручному труду и разумное потребление природных ресурсов, забота о здоровье и, конечно, улучшение качества выпускаемой продукции.

Раздел 2 Особенности технологических процессов производства кожи

2.1 Характеристика кожевенного сырья

Все виды кожевенного сырья (шкуры крупного рогатого скота, буйволов, яков, лосей, лошадей, верблюдов, ослов, мулов, домашних свиней, коз и т. д.), предназначенные для переработки в кожевенной промышленности, в зависимости от качества, как правило, делятся на четыре группы и четыре сорта (ГОСТ 28425-90) [46]. Назначение кожевенного сырья на выработку различных видов кож и условия сдачи его кожевенным заводам должно регламентироваться ГОСТ 382-91 [47].

Кожевенное сырье подразделяют на мелкое, крупное и свиное. Мелкое сырье – шкуры телят крупного рогатого скота (склизок, опоек, выросток), верблюжат, жеребят (склизок, жеребок, выметка), овец (овчина русская, овчина степная; по состоянию шерстного покрова – овчина шерстная, полушерстная, голяк), коз (козлина степная, хлебная, шкуры диких коз). Крупное сырье – шкуры крупного рогатого скота (полукожник, бычок, бычина, бугай, яловка, буйвол, як, лось), лошадей (конская шкура, передина, хаз), верблюдов (шкуры взрослых верблюдов, верблюжат), ослов, мулов и животных прочих видов (моржа, оленя). Свиное сырье – свиные шкуры, шкуры хряков.

Кожевенное сырье может поступать на заводы как в парном, так и в законсервированном виде. Однако парные шкуры нельзя хранить более двух часов после съема, поэтому чаще всего в течение этого времени их подвергают консервированию, чтобы предотвратить автолиз и отдушистость. Существует несколько направлений достижения эффекта консервирования:

- обезвоживанием тканей шкуры, так как при влажности менее 38% жизнеспособность микроорганизмов подавляется;
- созданием высокого осмотического давления в клетках тканей шкуры путем введения в кожевую ткань поваренной соли;
- изменением pH в кислую сторону; обработкой шкур химическими веществами, обладающими бактерицидными или бактериостатическими свойствами;
- понижением температуры до уровня, неблагоприятного для развития гнилостных микроорганизмов и процессов автолиза.

Метод консервирования определяет параметры проведения подготовительных процессов и влияет на качество сырья и готовой продукции. Существуют следующие методы консервирования сырья: мокросоление, тузлукование, сухосоление, пресно-сухое, замораживание. Большую часть кожевенного сырья консервируют мокросолением, данный метод имеет ряд преимуществ: не требует специального оборудования, прост по исполнению, консервированные шкуры удобны для транспортирования, не затруднено приведение их в состояние, близкое к парному.

Хранение законсервированных шкур рекомендуется осуществлять в неотапливаемых складах при температуре 12–15°С. При хранении сухосоленого и пресно-сухого сырья влажность воздуха не должна превышать 70%. Одновременно осуществляется органолептическое наблюдение за состоянием шкур: по наличию гнилостного запаха, вредителей, плесени и т. п.

2.2 Отмочно-зольные процессы и операции

Процесс производства кожи представляет собой совокупность последовательно выполняемых процессов и операций, в результате данной переработки из шкур получают готовую кожу с заданными потребительскими свойствами. В технологическом процессе производства кожи выделяют манипуляции, связанные с химическими, физико-химическими и механическими воздействиями. Для жидкостных процессов характерна партионная обработка, при этом основными параметрами являются: жидкостной коэффициент (ЖК), температура (t, C^0), концентрация реагента (С, г/дм^3 или %), продолжительность процесса (τ, мин) и интенсивность механического воздействия (об/мин).

Перечень выполняемых процессов и операций, а также их последовательность определяются видом сырья и назначением готовой продукции. Обработка начинается с отмочно-зольных процессов и операций. Как правило, первым жидкостным процессом является отмока, которая проводится в среде водных растворов в присутствии щелочных реагентов, поверхностно-активных веществ (ПАВ), смачивателей, а иногда и ферментов. В процессе отмоки из шкуры удаляются консервирующие вещества, растворимые белки, кровь и грязь. Шкура приобретает состояние, близкое к парному (влажность не менее 65%). Неправильное проведение отмоки может вызвать появление в кожах: жесткости (характеризуемой сухостью и гремучестью), отдушистости (характеризуемой отставанием лицевого слоя кожи и проявляющейся на лицевой поверхности в виде морщин), отмина (характеризуемого мелкими морщинами, образующимися при сгибании кожи лицевой поверхностью внутрь и исчезающими после распрямления кожи), рыхлости (характеризуемой пониженной плотностью, отдушистостью и дряблостью кожи), стяжки лицевой поверхности (характеризуемой параллельно расположенными волнистыми складками (морщинами) на лицевой поверхности кож, главным образом на припольных участках) [48].

После завершения отмоки кожевенное сырье промывают и направляют на обезволашивание и золение. Это обработка сырья в сильнощелочной среде суспензией гидроксида кальция с добавлением сульфида натрия, также могут добавляться ферменты и ПАВы. Целью обезволашивания является ослабление связи волоса с дермой (с сохранением шерсти) или полное его уничтожение (без сохранения шерсти). Золение без сохранения шерсти – это химическое разрушение волоса сульфидом натрия в щелочной среде или с помощью окислителей вплоть до полного растворения волоса и перехода его в отработанную жидкость. Золение с сохранением шерсти заключается в ослаблении связи волоса с дермой под действием сульфида натрия, концентрация которого меньше, чем в предыдущем способе. После такой обработки волос с эпидермисом легко отделяется от дермы при механическом воздействии. Полученная таким образом шерсть может использоваться в валяльно-войлочном производстве. Проводить обезволашивание также можно намазным способом, при этом химические вещества, ослабляющие связь волоса с дермой, наносят в виде пасты на бахтармянную сторону шкуры и выдерживают до проникновения их в волосяные сумки, после чего волосяной покров удаляется механически. Для обезволашивания свиного сырья или овчины также используют ферментативный способ. Основной целью золения является разделение структурных элементов дермы путем удаления нерастворимых в воде межволоконных

белков (глобулины, муцины и мукоиды), а также за счет возникновения сильного набухания дермы, так называемого нажора. Степень нажора дермы зависит от характера применяемой щелочи. Золение в присутствии только гидроксида кальция позволяет достигнуть нажора в меньшей степени, чем при использовании смеси гидроксида кальция с сульфидом натрия. В производстве эластичных хромовых кож применяют так называемое обжорное золение, которое проводят в водном растворе гидроксида кальция (10–12 г/дм^3), а в случае особо мягких эластичных кож концентрацию гидроксида кальция увеличивают до 18–22 г/дм^3. Известковые зольные жидкости при прочих равных условиях дают более мягкую кожу, чем сульфидные. Золение способствует лучшему протеканию последующих процессов, например, при увеличении продолжительности золения возрастает поглощение дермой соединений хрома. Степень прозоленности голья определяется по степени его упругости: при надавливании пальцем не должно оставаться следа. Неправильное проведение золения может привести к появлению на кожах: подседа (характеризуемого наличием коротких волосков на лицевой поверхности кожи), стяжки (зольной), садки лицевого слоя (проявляемой в виде трещин лицевой поверхности кож хромового дубления для верха обуви при растяжении ее пробником под углом 45°), рыхлости, отдушистости, известковых пятен (проявляющихся пятнами сероватого цвета на лицевой поверхности кож). Кроме того, возможно снижение прочности кож и лицевого слоя [49].

Далее шкуры промывают и подвергают мездрению, которое заключается в механическом удалении со шкур подкожно-жировой клетчатки (мездры), прирезей мяса и сала, что в последующем обеспечит более быстрое и равномерное протекание жидкостных обработок. Мездрение может проводиться как в сырье, так и в голье. С точки зрения равномерного протекания золения (диффузии щелочных реагентов в толщу дермы) и получения полуфабриката с гладкой лицевой поверхностью с наиболее разволокненной структурой не следует пренебрегать мездрением в сырье. Однако мездрение в сырье не обеспечивает чистоту бахтармы полуфабриката, поскольку после золения в результате щелочного набухания могут вскрыться не мездренные участки. После мездрения крупные шкуры (бычок, яловка, бычина и т. д.) подвергаются двоению на двоильных машинах. В настоящее время двоение проводят либо в голье, либо после хромового дубления (в полуфабрикате). Кожа, выработанная из двоеного голья, имеет меньшую стяжку и борушистость (утолщенные грубые складки на воротке шкуры), высокую прочность лицевой поверхности. Двоение в голье повышает выход кож по площади на 5-6%. При двоении полуфабриката повышаются выход бахтармянного спилка и его равномерность, улучшаются производственные условия. Вместе с тем двоение дубленого полуфабриката имеет и недостатки: удлиняются процессы обеззоливания, пикелевания, хромового дубления, увеличивается расход дубящих солей хрома. Основными дефектами, наиболее часто встречающимися при двоении голья и дубленого полуфабриката, являются: толщина материала после двоения ниже требуемой (перепил, глубокое двоение), недостаточная глубина двоения, неравномерное двоение.

На некоторых кожевенных заводах при производстве кож хромового дубления выдубленный полуфабрикат до, а иногда после двоения разрезают на две части по хребтовой линии и далее обрабатывают в полукожах. В производстве кож для низа обуви и шорно-седельных кож проводят разделение на топографические участки: вороток, пола и чепрак (чепракование), что позволяет более рационально использовать кожи в соответствии с толщиной и свойствами каждого участка.

2.3 Преддубильно-дубильные процессы и операции

Далее проводятся преддубильные и дубильные процессы и операции. Первым процессом является промывка, которая необходима для удаления свободного гидроксида кальция. После чего для нейтрализации избыточной щелочности дермы, удаления гидроксида кальция и устранения нажора осуществляется процесс обеззоливания. В результате голье приобретает мягкость, пластичность, удаляются продукты распада межволоконных белков и коллагена, дерма становится воздухопроницаемой. В практике кожевенного производства для обеззоливания голья используют аммонийные соли (обычно сульфат аммония), хотя ряд методик рекомендует применять органические кислоты, например, молочную. Преимущественное применение для обеззоливания сульфата аммония основано на том, что в процессе гидролиза этого соединения образуется серная кислота, оказывающая нейтрализующее действие. Кроме того, при обеззоливании сульфатом аммония образующийся гидроксид аммония не вызывает нажора голья и сохраняет его мягкость, при этом гидроксид аммония легко улетучивается. Так как система равновесная, серная кислота образуется постепенно, по мере ее расходования на нейтрализацию щелочи, и процесс автоматически регулируется. Как правило, сульфат аммония берется в избытке с целью предотвращения образования труднорастворимого сульфата кальция ($CaS0_4$). При избытке сульфата аммония образуется двойная соль сульфата аммония и кальция ($CaS0_4(NH_4)_2S0_4$), растворимость которой в сотни раз выше, чем растворимость сульфата кальция. Наиболее характерными отклонениями при проведении обеззоливания являются: недостаточное обеззоливание – такое отклонение впоследствии может привести к дубной стяжке; слишком глубокое обеззоливание – приводит к тому, что кожи получаются рыхлыми, с отдушистой лицевой поверхностью и с низкими показателями прочности.

Совместно с обеззоливанием проводится процесс мягчения, который заключается в кратковременной обработке обеззоленного голья ферментными препаратами. В результате такой обработки происходит более глубокое разделение структурных элементов дермы, ее лицевая поверхность приобретает эластичность и тягучесть. В качестве ферментных препаратов используют продукты животного и искусственного происхождения, содержащие в своем составе протеолитические ферменты (протеазы), действующие главным образом на белки. Из ферментных препаратов животного происхождения широкое применение нашли препараты на основе поджелудочной железы крупного рогатого скота – технический панкреатин и оропон. Искусственные ферментные препараты получаются при выращивании микроорганизмов на определенной питательной среде. В нашей стране широко используется препарат протосубтилин Г-3х. Интенсивность действия ферментов на голье характеризуется их активностью. Для удобства дозировки мягчильных препаратов активность рассчитывают на 1 г и выражают в единицах на грамм (ед./г) [50]. При недостаточном мягчении получается голье с грязной, менее пластичной и шероховатой лицевой поверхностью, при надавливании на поверхность пальцами на ней не остаются отпечатки. Кожи, полученные из такого голья, жесткие и плоские, со слабой на разрыв лицевой поверхностью. Слишком глубокое мягчение делает голье чрезмерно пластичным и дряблым, а готовые кожи – рыхлыми, отдушистыми и слабыми на разрыв.

При производстве кож из свиного сырья и шкур овец, содержание жировых веществ в которых составляет 15–20%, проводится процесс обезжиривания. Значительное содержание жира может отрицательно сказаться на проведении последующих процессов и операций.

Следующим технологическим процессом является пикелевание, оно заключается в обработке голья кислотно-солевым раствором (пикелем). При пикелевании происходит дополнительное разделение структуры дермы, что в последующем способствует мягкости кожи. Наиболее характерными отклонениями при проведении пикелевания являются недостаточная пропикелеванность и перепикелеванность полуфабриката.

Дубление – это процесс, состоящий из ряда физико-химических явлений и протекающий в две стадии. Первая стадия включает диффузию дубителя в толщину голья, а вторая – непосредственное взаимодействие дубителя с молекулами коллагена. В целом процесс дубления представляет собой связывание молекул коллагена частицами дубителя (поперечное сшивание молекул). Основные пороки при некачественном проведении процесса дубления: жесткость кожи, непродуб внутреннего слоя кожи, дубная стяжка, садка лицевого слоя, хромовые пятна. Контроль дубления осуществляют по показателю температуры сваривания.

Дубящие вещества классифицируются по двум группам [51]:

1) органические (таниды, альдегиды, жиры);

2) минеральные (титановые, хромовые, циркониевые и алюминиевые соединения).

В настоящее время при производстве кож широко используется хромовое дубление. В качестве дубителей применяются комплексные соединения хрома со степенью окисления +3 и координационным числом 6, в составе которых содержится гидроксильная группа $-OH^-$. Соединения хрома со степенью окисления +6 дубящей способностью не обладают, но являются токсичными веществами. Скорость связывания соединений хрома с коллагеновыми волокнами зависит от его основности. Основность хромового комплекса характеризуется числом связанных с атомом хрома групп $-OH^-$, отнесенным к степени окисления. Соединения хрома низкой основности имеют способность проникать внутрь дермы, но не образуют прочного соединения с коллагеном. По мере повышения основности солей хрома возрастает их сродство к коллагеновым волокнам, однако одновременно уменьшается скорость их проникания в дерму. Поэтому, чтобы получить равномерно продубленный продукт, на первом этапе дубления необходимо применять низкоосновные соли хрома (III), а затем постепенно увеличивать их основность. Процесс дубления осуществляется во вращающихся барабанах. Длительность дубления зависит от сырья и используемой технологии производства. Достаточно продубленная кожа должна быть равномерно окрашена по всей толщине. Температура сваривания ($T_{св}$) должна составлять не менее 100 °С. Хромовое дубление применяется в основном при получении кож для верха обуви.

Еще одним видом минерального дубления, но менее распространенным является алюминиевое дубление. Оно применяется в основном для выработки перчаточных кож (лайки). Лайка характеризуется высокой мягкостью и тягучестью. Для дубления применяются обычно алюминиевые квасцы, которые при гидролизе образуют дубящие основные соли алюминия. По сравнению с солями хрома дубящие основные соли алюминия дают слабый дубящий эффект ($T_{св}$ 75–80 °С).

Для получения кож белого цвета используется циркониевое дубление. Чисто циркониевое дубление в основном используют для выработки кож для верха обуви и галантерейных, а комбинированное (например, хромциркониево-синтановое) применяется при получении кож для низа обуви. Помимо белого цвета, данный вид дубления позволяет придать коже плотную структуру, высокую потоустойчивость, равномерность показателей износостойкости по площади кожи, повышенную устойчивость к старению. Необходимым условием для дубления является низкий pH (pH=2), так как при высоком pH циркониевые комплексы укрупняются и плохо проникают в структуру дермы, поэтому полуфабрикат предварительно пикелюют. В настоящее время вместо пикелевания используют предварительное хромирование.

Титановое дубление во многом схоже с циркониевым. И кожи, полученные титановым дублением, имеют в основном качество, сходное с кожами циркониевого дубления.

Среди органических дубителей наибольшее распространение получило танидное дубление, для которого используются растительные таниды и синтетические таниды (синтаны). Сырьем для получения растительных танидов служат растительные экстракты, содержащие дубящие вещества (например, ива, ель, дуб, квебрахо). Сырьем для получения синтанов служат фенолы, резорцин, нафталин (например, СПС, ПС, резотан и т. д.). Таниды придают коже ряд ценных свойств: повышенную толщину и пластичность. Они применяются главным образом при выработке кож для низа обуви. В настоящее время из-за низкой термостойкости и износостойкости чисто танидное дубление не применяют. Танидное дубление обычно комбинируют с хромовым, титановым и циркониевым.

Кроме танидного, среди кож органического дубления выделяют жировое дубление и альдегидное дубление. При жировом дублении голье обрабатывают жирами, содержащими непредельные жирные кислоты. К ним относятся жиры морских животных (тюленей, кашалотов и рыб). Жировое дубление применяется для выработки одного вида кожи – замши. Жировое дубление придает коже высокую водостойкость и мягкость. При соприкосновении с водой замшевая кожа вначале пропускает ее, но по мере набухания становится водонепроницаемой. Это свойство позволяет также применять замшу в качестве специальных фильтров [52].

Альдегидное дубление не получило широкого распространения из-за своей токсичности, кроме того, кожи формальдегидного дубления получаются тонкими.

В настоящее время производители используют комбинации различных дубителей с целью придать коже полезные качества каждого вида дубления. Наибольшее распространение для выработки кож для низа обуви получили следующие виды комбинированного дубления: ХР (хромрастительное), ХТС (хромтитаносинтановое).

После завершения дубления полуфабрикат промывают, а затем для более полного связывания дубителей, оставшихся в структуре кожи, проводят пролежку (стеллаж, поддон). Далее полуфабрикат отжимают и с целью выравнивания по толщине проводят двоение и/или строгание. Основные дефекты, возникающие при строгании: несоответствующая толщина полуфабриката (выше или ниже нормы), неравномерность строгания (выражается в появлении на бахтарме полуфабриката параллельных борозд («лестниц») разной глубины).

2.4 Красильно-жировальные процессы и операции

После строгания осуществляется блок красильно-жировальных процессов и операций. При необходимости хранения полуфабриката вет-блю его подвергают высушиванию, в этом случае проведение красильно-жировальных процессов требует предварительного размачивания полуфабриката. Если технологический процесс не прерывался и полуфабрикат сохраняет свою влажность (40%) то в дальнейшем проводится додубливание соединениями хрома. Необходимость проведения додубливания связана с тем, что в результате строгания могут вскрываться непродубленные участки дермы, что приводит к снижению температуры сваривания. Кроме того, додубливание необходимо для обеспечения одинаковой окраски кож, скомплектованных из разных партий, равномерной окраски кож по площади в случае обработки местами подсохшего полуфабриката в связи с уменьшением величины положительного заряда при его сушке. Эта обработка увеличивает положительный заряд дермы и способствует более полной сорбции и фиксации в ней анионных красителей и жирующих веществ. После додубливания проводится нейтрализация, целью которой является снижение кислотности кож. Для нейтрализации обычно используют растворы с pH не более 9, так как при pH > 9 хромовые комплексы разрушаются и происходит раздубливание кожи. В качестве нейтрализующих веществ используются: бикарбонат натрия, карбонат натрия, оксалат натрия, тетраборат натрия (бура), гидрофосфат натрия. Для равномерности нейтрализации рекомендуется применять буферные смеси, состоящие, например, из аммиака и аммонийных солей с pH 7-8. При таком значении pH кислота, связанная с коллагеном, удаляется без изменения хромового комплекса. Наиболее характерные отклонения при проведении нейтрализации: недостаточная степень нейтрализации, слишком глубокая нейтрализация. Нейтрализация дополняется предварительной промывкой для удаления легко вымывающегося избытка кислоты. Промывка выполняется также после нейтрализации для удаления солей, образующихся во время нейтрализации. Недостаточная промывка (до и после нейтрализации) приводит к появлению налета солей на лицевой поверхности кожи. Обычно солевые пятна возникают на полуфабрикате после сушки, иногда спустя несколько дней после отделки, что объясняется миграцией солей в покрывную композицию. В отличие от жирового налета, который мгновенно впитывается в кожу и исчезает, минеральный налет при нагревании спичкой или при горячем прессовании кож не исчезает. Таким образом определяют природу налета на коже.

Сразу же после нейтрализации и промывки проводится барабанное крашение для придания полуфабрикату необходимой окраски. Для крашения кож обычно применяют анионные кислотные и прямые красители. Кислотные красители являются натриевыми солями ароматических сульфокислот. Они окрашивают материалы, содержащие в своем составе основные группы, к которым можно отнести и коллаген дермы в кислой среде. Прямые красители представляют собой также натриевые соли ароматических сульфокислот и по химической природе аналогичны кислотным, но молекулярная масса прямых красителей обычно больше, чем кислотных. Иногда при крашении применяют основные красители, являющиеся солями органических оснований, образующие соли с карбоксильными группами белков и позволяющие получить очень яркие и чистые окраски, однако недостаточно устойчивые к действию света и мокрому тре-

нию. Для крашения кож используются также специальные катионные красители всех цветов, дающие яркую светоустойчивую окраску.

Процесс крашения полуфабриката можно разделить на четыре стадии:

1) диффузия красителя из раствора к поверхности волокнистого материала;

2) сорбция красителя наружной поверхностью волокна;

3) диффузия красителя внутрь волокна;

4) связывание красителя с волокном.

Наиболее характерные отклонения при проведении крашения: поверхностное окрашивание, слишком большая глубина проникания красителей в полуфабрикат.

Следующим процессом, как правило, является жирование. Жирование – это процесс, способствующий повышению их мягкости, пластичности, водостойкости. Применяют два способа жирования: водными эмульсиями жирующих веществ и расплавами жиров. Кожи хромового дубления различного назначения жируют водными эмульсиями жирующих веществ, а в случае кож для низа обуви и комбинированного дубления используют расплавы жиров. Дефекты, которые могут появиться при неправильном проведении процесса жирования: жесткость кожи**,** недостаточно прожированный полуфабрикат, жировые налеты (пятна серо-белого цвета, появляющиеся на лицевой поверхности полуфабриката при недостаточной нейтрализации полуфабриката).

Выдубленный соединениями хрома полуфабрикат отличается рыхлостью и тягучестью. Для придания кожам комплекса заданных свойств полуфабрикат додубливают дубителями-наполнителями минерального и органического происхождения, также применяют синтаны. Они уплотняют лицевой слой кожи, снижают отдушистость, увеличивают прочность, повышают наполненность и жесткость кож. Синтетические дубители оказывают подобное действие на кожи, но в меньшей степени. По сравнению с растительными, синтетические дубители обладают меньшей вяжущей способностью, поэтому в меньшей степени повышают жесткость кож. Использование растительных дубителей позволяет в полной мере сохранить при откатке в барабане искусственную мерею кож. Совместное использование синтетических дубителей с растительными позволяет регулировать pH растворов без осаждения таннидов. Особая роль в додубливании и наполнении кож хромового дубления смесями растительных и синтетических дубителей состоит во взаимном усилении эффекта дубления. Наиболее характерными нарушениями при проведении додубливания и наполнения являются: жесткость, садка, отдушистость и рыхлость кожи**.**

Далее проводят пролежку.

2.5 Сушильные процессы и операции

Начинаются сушильные процессы с одной из важнейших механических операций кожевенного производства отжима-разводки. Целью разводки являются ликвидация морщин и складок, выравнивание кожи по стяжке и частичное увеличение ее площади. Одними из важнейших условий успешного проведения разводки являются оптимальная и равномерная влажность кож и правильно подобранный прижим. Основные дефекты, наиболее часто встречающиеся при разводке: недостаточная разводка, слишком сильная разводка.

Сушка занимает важное место в производстве кож различных видов. Значение ее как технологического процесса заключается не только в том, что с помощью сушки из полуфабриката краст удаляется то или иное количество воды, но и в том, что в результате этого процесса меняются структурно-механические и физико-химические свойства кож. Неправильное проведение сушки (недостаточная сушка, слишком интенсивная сушка, неравномерное высушивание) приводит к повышению отдушистости, жесткости и возникновению других пороков кож.

На режим проведения сушки оказывают влияние различные технические и технологические факторы, поэтому режим определяется индивидуально. На практике, как правило, сушку осуществляют двумя способами:

1) вакуумная сушка и конвективная сушка в свободном состоянии или тоннеле;

2) конвективная сушка в фиксированном состоянии.

Вакуумная сушка основана на физическом принципе, согласно которому вода испаряется при низком давлении и определенной температуре (чаще 40–45 °С). Полуфабрикат краст расстилается на плите и высушивается до определенной влажности (28–30%) в зависимости от вида выпускаемой кожи, после чего проводятся по необходимости пролежка и второй этап – конвективная сушка. Сущность конвективного способа сушки состоит в том, что под влиянием тепла, подведенного к материалу потоком воздуха, или в естественных условиях влага испаряется и в виде водяного пара переходит в окружающий воздух. Полуфабрикат краст высушивается до влажности 12–16% и снова отправляется на пролежку для равномерного распределения влаги. Конвективная сушка в фиксированном состоянии состоит в том, что кожу фиксируют на раме, которая раздвигается в центре для увеличения выхода кож по площади. В таком состоянии она в тоннеле обдувается потоком теплого воздуха и высушивается до влажности 12–16%.

Далее следует тяжка, целью которой является придание высушенному полуфабрикату краст необходимой мягкости и эластичности. В процессе тяжки полуфабрикат краст подвергается механическим воздействиям (растяжению и изгибу). Основные дефекты, наиболее часто встречающиеся при тяжке: жесткость и отмин.

Затем проводится разбивка (по необходимости) для придания полуфабрикату краст повышенной мягкости и эластичности. Основные дефекты, возникающие при разбивке: чрезмерная рыхлость, отдушистость и жесткость.

В производстве кож повышенной мягкости (эластичных) после разбивки в барабане полуфабрикат краст подвергают тяжке и растяжке в рамной сушилке. Основные дефекты, возникающие в процессе растяжки: слишком высокая влажность (более 16%),

низкая влажность (менее 12%), недостаточное растяжение на рамах, чрезмерное растяжение на рамах.

Следующей операцией является шлифование. Шлифование относится к наиболее сложным механическим операциям отделки. Оно заключается в удалении слоя полуфабриката краст с лицевой стороны или бахтармы с помощью мелкозернистого абразивного материала. В зависимости от цели операции определяется способ ее проведения. Лицевую сторону полуфабриката краст шлифуют с целью устранения мелких лицевых пороков или удаления всей лицевой поверхности, как это требуется в случае производства облагороженных кож. Интенсивность шлифования полуфабриката краст оказывает существенное влияние на эффект облагораживания и на сортность кожи. Шлифование полуфабриката краст с бахтармянной стороны обеспечивает выравнивание его по толщине и придание поверхности бархатистости. Основные дефекты, возникающие в процессе шлифования: слишком глубокое шлифование**,** недостаточно глубокое шлифование**,** неравномерное шлифование лицевой поверхности полуфабриката краст. Кроме того, возможны порезы и пропуски в виде повторяющихся нешлифованных участков (неровный ворс).

После шлифования полуфабрикат краст содержит значительное количество пыли, которая может осложнить проведение последующих процессов, особенно покрывного крашения. Часть этой пыли удаляется с помощью щеток и вентиляторов непосредственно на шлифовальных машинах, для удаления оставшейся части применяют специальные машины. В настоящее время широко распространены шлифовально-обеспыливающие агрегаты. Основным дефектом, наиболее часто встречающимся при обеспыливании, является недостаточное обеспыливание полуфабриката краст.

2.6 Отделочные процессы и операции

Среди всего цикла отделочных процессов покрывное крашение кож занимает центральное место. Покрывное крашение заключается в нанесении на лицевую поверхность полуфабриката краст покрытия для придания ей красивого внешнего вида, защиты от влаги, механических и химических воздействий. При этом выравнивается неоднородность лицевой поверхности кожи, улучшаются ее эксплуатационные свойства; кожа с покрытием меньше загрязняется, грязь с нее легко счищается. Кроме того, покрывное крашение – основная операция, позволяющая придать коже модный цветовой тон, который в значительной степени определяет ассортимент кож. Проводят покрывное крашение кож, как правило, с помощью проходных агрегатов.

Покрытие на коже является многослойным, оно формируется из нескольких слоев покрывных композиций: пропитывающий грунт, непигментированный грунт, пигментированный грунт, покрывная краска, закрепляющий слой. Покрывное крашение шлифованных кож начинается с предварительной подготовки их поверхности – нанесения пропитывающего грунта. Назначение пропитывающего грунта – скорректировать впитывающую способность кожи, создать необходимую подложку для последующего цветного покрытия, предотвратить отмин и отдушистость. Пигментированный грунт придает поверхности кожи необходимый цвет, выравнивает микронеровности, полосы от шлифования. Он должен только слегка проникать в кожу, поэтому имеет повышенную вязкость. Покрывная краска придает коже красивый внешний вид, устойчивость к трению, к действию повышенной температуры. Закрепляющий слой – это самый верхний слой покрытия, который придает коже блеск, повышает устойчивость покрытия к механическим воздействиям, к действию влаги, органических растворителей, к термообработке в условиях обувного производства.

В большинстве случаев завершающей операцией является прессование, однако оно может проводиться как на промежуточном этапе, так и осуществляться многократно. В результате прессование выравнивает лицевую поверхность кожи, придает ей блеск и красивый внешний вид, а также повышает адгезию покрытия к коже. Основные дефекты кож, наиболее часто встречающиеся при прессовании и тиснении: матовость покрытия или матовые пятна, прилипание пленки покрытия к поверхности плиты пресса, повышение жесткости кожи, резкое уменьшение толщины кожи, отпечатки войлочной подкладки пресса на покрытиях, складки на готовых кожах, появляются в результате небрежной укладки их под пресс.

2.7 Характеристика готовой кожи

В таблице 2.1 приведен ассортимент натуральных кож, характерный для отечественных производителей.

Таблица 2.1 – Ассортимент натуральной кожи по производственному назначению

Наименование	Назначение	Используемое сырье (вид дубления)
Обувная кожа	Кожа для производства различных видов обуви	Для производства кож для верха обуви используются шкуры КРС, свиней, коз, овец, лошадей, верблюжат (хромовый метод дубления). Для производства кож для низа обуви применяются шкуры КРС, верблюдов, свиней (комбинированный метод дубления)
Галантерейная и одежная кожа	Кожа, предназначенная для пошива верхней одежды, головных уборов, ремней, перчаток, сумок, портфелей, кошельков и различных аксессуаров.	Для производства кож для одежды и головных уборов используются шкуры овец, коз, свиней (хромовый метод дубления). Для производства галантерейных кож применяются шкуры КРС, свиней, лошадей, верблюжат, коз, оленя, морзверя, (растительный, хромовый или комбинированный методы дубления)
Мебельная и автомобильная кожа	Кожа для обивки мебели и перетяжки автомобильных салонов	Чаще всего используются шкуры КРС (хромового и бесхромового методов дубления)
Шорно-седельная кожа	Прочная толстая кожа для изготовления снаряжения для конного спорта, пошива ножен, футляров, ремней, собачьих ошейников и прочих аксессуаров	Применяются шкуры КРС, конские и свиные (комбинированного метода дубления), а также некоторые виды сыромяти (метод выработки – солевой)
Техническая кожа	Кожа, применяемая для производства различных деталей технического назначения, а также специального снаряжения	Используются шкуры КРС (растительного, хромового или комбинированного метода дубления)

Кожи, полученные в результате производства, должны соответствовать требованиям нормативной документации. В нашей стране для каждого вида кожи разработаны ГОСТы (технические условия), в которых подробно прописаны требования к готовой продукции. Нормы химических и физико-механических показателей различных видов кож представлены в таблице 2.2 [53–58].

Таблица 2.2 – Нормы химических и физико-механических показателей различных видов кож

Наименование показателя	Норма					
	Кожа для верха обуви ГОСТ 939-88 (яловка, бычина, бугай) [53]	Шорно-седельная кожа ГОСТ 1904-81 (для видов П, К-С, Л, К (целые кожи, чепраки, рыбки) [54]	Кожа для одежды и головных уборов ГОСТ 1875-83 [55]	Кожа галантерейная ГОСТ 15091-80 [56]	Юфть для верха обуви ГОСТ 458-82 [57]	Кожа подкладочная ГОСТ 940-81 [58]
Массовая доля влаги, %	10–16	11–17	10–16	10–16	10–16	10–16
Массовая доля оксида хрома, %, не менее	4, 3 (для шевро)	0,9–1,8 (для кож РХС)	3,6	3,0	не более 1,1 (для РХС)	0,6–2,0 (для всех видов кож комбинированного дубления)
Число продуба, %	-	42–53 (для кож РХС)	-	-	не менее 34 (для кож РХС)	5–10 (для свиных кож)
Массовая доля веществ, экстрагируемых органическими растворителями, %	3,7–10	6–11	6–14 (для кож из шкур овец и свиней)	3,5–10,0	22–28	не менее 3,7
Массовая доля веществ, экстрагируемых органическими растворителями, после обработки пылью, %, не менее	-	-	-	-	13	-
Массовая доля водовымываемых веществ, %	-	7	-	-	не более 5	-
Массовая доля золы, %, не более	-	-	-	-	3,5	-
Гигротермическая устойчивость, %, не менее	-	70	-	-	-	-
pH хлоркалиевой вытяжки	-	4,0–5,5	-	-	4,0–5,5	-

Продолжение таблицы 2.2

Наименование показателя	Норма					
	Кожа для верха обуви ГОСТ 939-88 (яловка, бычина, бугай) [53]	Шорно-седельная кожа ГОСТ 1904-81 (для видов П, К-С, Л, К (целые кожи, чепраки, рыбки) [54]	Кожа для одежды и головных уборов ГОСТ 1875-83 [55]	Кожа галантерейная ГОСТ 15091-80 [56]	Юфть для верха обуви ГОСТ 458-82 [57]	Кожа подкладочная ГОСТ 940-81 [58]
Предел прочности при растяжении, МПа, не менее	15	14–22,5	12 (для кож из шкур овец и свиней)	10 (по партии)	16 (для КРС)	1,4 (для опойка, выростка, полукожника, яловки легкой)
Напряжение при появлении трещин лицевого слоя, МПа, не менее	13	-	-	-	15 (для КРС)	-
Удлинение при напряжении 10 МПа, %	20–40	10–17	30–50 (для кож из шкур овец и свиней)	20–35 (яловки средней и тяжелой, бычины, бугая, кож из воротков, нубука, велюра)	18–30	15–35 (для прочих видов кроме овчины)
Устойчивость покрытия к многократному изгибу, баллы, не менее	3	-	-	-	-	-
Адгезия покрывной пленки, не менее, Н/м к сухой коже: а) с естественной лицевой поверхностью; б) со шлифованной лицевой поверхностью к мокрой коже;	100 200	-	-	-	-	-

Окончание таблицы 2.2

Наименование показателя	Норма					
	Кожа для верха обуви ГОСТ 939-88 (яловка, бычина, бугай) [53]	Шорно-седельная кожа ГОСТ 1904-81 (для видов П, К-С, Л, К (целые кожи, чепраки, рыбки) [54]	Кожа для одежды и головных уборов ГОСТ 1875-83 [55]	Кожа галантерейная ГОСТ 15091-80 [56]	Юфть для верха обуви ГОСТ 458-82 [57]	Кожа подкладочная ГОСТ 940-81 [58]
а) с естественной лицевой поверхностью; б) со шлифованной лицевой поверхностью	50 70	-	-	-	-	-
Устойчивость окраски (по шкале серых эталонов) не менее, по партии: – к сухому трению; – к мокрому трению	-	-	-	 4 3	-	 5 4
Водопроницаемость после обработки пылью по партии, мл/см^{3}ч, не более	-	-	-	-	1,0	-
Гигротермическая устойчивость после обработки пылью, по партии, не менее	-	-	-	-	80	-

2.8 Экономические аспекты применяемых технологий

На основании всего вышесказанного можно отметить, что в настоящее время существует огромное количество различных материалов и технологий, позволяющих получать кожевенные материалы разнообразного назначения. Естественно, что себестоимость обработок будет значительно отличаться, и каждый производитель сам определяет направление развития своего предприятия, выбирая свой сегмент рынка.

Как уже говорилось выше (1.1 раздел), наблюдается тенденция к перемещению производства полуфабриката вет-блю на восток (в том числе и в Россию) [59]. Этот факт заставляет разрабатывать и вводить новые регулирующие нормы для защиты национальных экологических интересов. В 2019 году все крупные предприятия в стране, оказывающие негативное воздействие на окружающую среду, должны были запустить проекты по модернизации производства, нацеленные на улучшение экологии [60]. В приоритете программы, которые позволяют минимизировать расход энергоресурсов, снизить количество выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и улучшить степень очистки сточных вод. Подобные преобразования, несомненно, требуют дополнительных финансовых затрат, что не может не отразиться на себестоимости продукции. Поэтому только крупным индустриальным предприятиям, экономически целесообразно строительство современных очистных сооружений или комплексов по переработке отходов. Применяя такие комплексы, заводы не просто смогут окупить вложенные инвестиции, но и получат существенную экономию. В свою очередь малым предприятиям выгоднее кооперироваться с действующими перерабатывающими комплексами, а в случае их отсутствия – проводить захоронение отходов на специальных полигонах.

Экологические аспекты кожевенного производства представляют собой целый комплекс значимых задач, однако при этом нельзя не отметить проблем качества отечественной продукции. Анализ качества кож отечественного и зарубежного производства позволяет заключить, что отечественная кожа особенно уступает по показателям, формируемых на этапе отделочных процессов и операций. Для достижения мирового уровня отечественным производителям необходимо особенно заострить свое внимание не столько на выделке, сколько на отделке кож. Безусловно, это потребует существенных экономических затрат.

Таким образом, на основании выше изложенного можно заключить, что на пути развития кожевенного производства лишь грамотное сочетание экономических затрат, направленных на экологическую составляющую, а также компоненту повышения качества готовой продукции позволит вывести отечественное производство на лидирующие позиции на мировом кожевенном рынке.

Раздел 3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссий в окружающую среду. Описание вторичных ресурсов, формируемых при производстве кож

В данном разделе приведена информация по типовым уровням расхода веществ и эмиссиям кожевенными предприятиями. Представленные данные в значительной степени определяются видом сырья и готовой продукции, технологией обработки, местными условиями. Схема потребляемых ресурсов и эмиссий в окружающую среду для типового технологического процесса производства кожи представлена на рисунке 3.1.

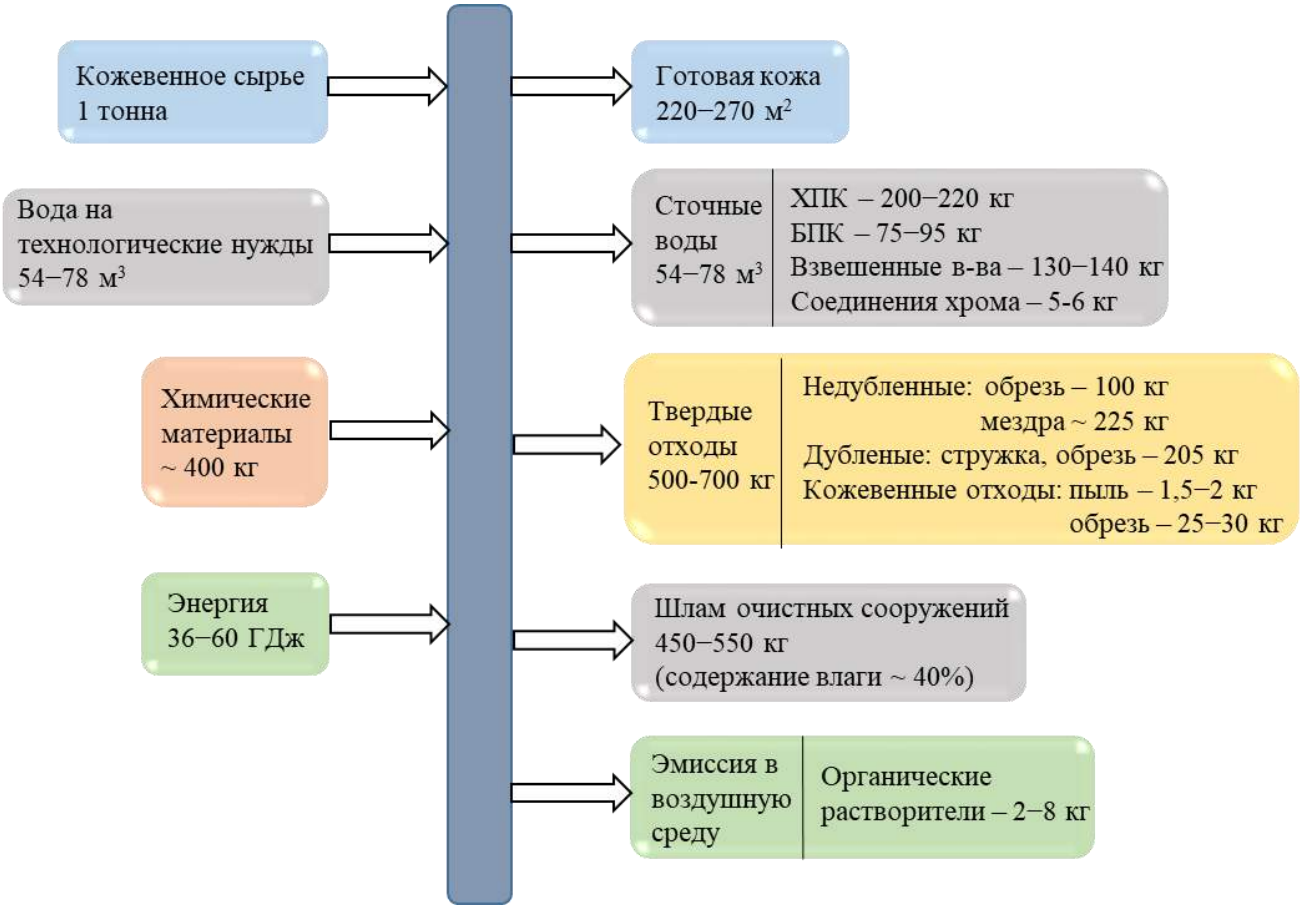

Рисунок 3.1 – Схема потребляемых ресурсов, эмиссий в окружающую среду и формируемых вторичных продуктов при производстве кожи

Из рисунка видно, что кожевенное производство потребляет кожевенное сырье, воду, химические материалы и энергию, а выделяет готовую кожу, вторичные продукты и отходы (жидкие, твердые, газообразные). Более детальная информация по потреблению и образующимся отходам в производстве кожи представлена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Потребляемые ресурсы, эмиссии и отходы на различных стадиях производства кожи

Технологический процесс	Потребляемый ресурс	Отработанный раствор	Отходы	Эмиссия в воздушную среду
Первичная обработка сырья и отмочно-зольные процессы и операции				
Первичная обработка сырья	Хлорид натрия, биоциды, энергия для охлаждения	Незначительное количество раствора биоцидов	Хлорид натрия	
Отмока. Промывка	Вода, щелочные реагенты, смачиватели, ПАВ, биоциды, ферменты, энергия	ХПК, БПК, взвешенные вещества, растворимые белки, грязь, кровь, соль, смачиватели, ПАВ, биоциды, ферменты		
Мездрение	Вода, энергия	ХПК, БПК, взвешенные вещества, растворимые белки	Мездра	
Золение-обезволашивание. Промывка	Вода, гидроксид кальция, сульфид натрия, ферменты, ПАВ, энергия	ХПК, БПК, взвешенные вещества, растворимые белки, эмульгированный жир, продукты деструкции волоса, гидроксид кальция, аммонийный азот, биоциды, сульфиды	Волос, осадок извести после очистки стоков	Сероводород
Двоение	Вода, энергия	То же, что и после предыдущего процесса	Гольевой спилок, обрезь	
Преддубильно-дубильные процессы и операции				
Промывка. Обеззоливание-мягчение	Вода, сульфат аммония, ферменты, энергия	ХПК, БПК, взвешенные вещества, растворимые белки, продукты деструкции волоса, аммонийный азот, сульфиды, соли кальция		Аммиак, сероводород
Обезжиривание (для свиного сырья и овчины)	Вода, ПАВ, энергия	ХПК, БПК, взвешенные вещества, растворимые белки, жиры, ПАВ		
Пикелевание	Вода, кислоты, соль, фунгициды, энергия	ХПК, БПК, взвешенные вещества, растворимые белки, соль, кислоты, фунгициды		Сероводород, летучие кислоты

Продолжение таблицы 3.1

Технологический процесс	Потребляемый ресурс	Отработанный раствор	Отходы	Эмиссия в воздушную среду
Дубление. Промывка	Вода, кислоты, дубители, фунгициды, средства для повышения основности, маскирующие добавки, энергия	ХПК, БПК, взвешенные вещества, дубитель, растворимые белки, соль, кислоты, фунгициды, средства для повышения основности, маскирующие добавки		
Отжим	Энергия	То же, что и после предыдущего процесса		
Двоение. Строгание. Обрезка	Энергия		Спилок, стружка, обрезь	
Красильно-жировальные процессы и операции				
Додубливание	Вода, дубящие агенты, синтаны, кислоты, полимерные дубители, энергия	ХПК, БПК, взвешенные вещества, растворимые белки, дубящие агенты, синтаны, кислоты		
Нейтрализация. Промывка	Вода, нейтрализующие соли, синтаны, энергия	ХПК, БПК, взвешенные вещества, растворимые белки, нейтрализующие соли, синтаны		
Крашение. Промывка	Вода, красители, ПАВ, кислоты, энергия	Красители, хлорорганические соединения, ПАВ, кислоты		Аммиак, фенолы
Жирование	Вода, ПАВ, жиры, кислоты, энергия	Жиры, хлорорганические соединения, ПАВ, кислоты		
Сушильные процессы				
Отжим. Разводка	Энергия	Жиры, хлорорганические соединения, ПАВ, кислоты		
Сушка	Энергия			Тепло, пар
Механические операции	Энергия		Кожевенная пыль	Тепло
Отделочные процессы и операции				
Грунтование. Покрывное крашение. Закрепление покрытий	Вода, грунты, покрывные краски, закрепители, ПАВ, энергия	Компоненты отделочных материалов, ПАВ		Органические растворители, аэрозоли, альдегиды

Окончание таблицы 3.1

Технологический процесс	Потребляемый ресурс	Отработанный раствор	Отходы	Эмиссия в воздушную среду
Мероприятия по снижению загрязнения стоков и воздушной среды				
Очистка воздуха	Фильтрующие материалы, вода, химические реагенты, энергия	Отработанные реагенты	Шлам с фильтров	
Очистка сточных вод	Энергия, специальная химия		Шлам	Сероводород, аммиак
Переработка отходов	Энергия, химические материалы в зависимости от вида отходов и технологии обработки	Химические материалы в зависимости от вида отходов и технологии обработки	Зависит от вида отходов и способа обработки	В зависимости от вида отходов и технологии обработки

Кожевенное производство характеризуется специфическими запахами, вызванными большим содержанием органических веществ белкового происхождения, способных к загниванию.

В процессе переработки из всего кожевенного сырья в готовую кожу переходит от 20% до 25%, в зависимости от назначения готовой кожи, от общей массы шкур, поступающих на обработку. Оставшаяся часть растворяется и переходит в сточные воды и накапливается на отдельных стадиях обработки в виде отходов. В зависимости от стадий, на которых они образуются, отходы можно классифицировать по степени их токсичности (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Перечень отходов (согласно ГОСТ 30775-2001 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами классификация, идентификация и кодирование»)

Код отхода	Описание отхода
4 1 0	Отходы от выделки кожи
4 1 1	Отходы известкового расщепления
4 1 2	Известковые отходы
4 1 3	Обезжиренные отходы
4 1 4	Использованные воды, содержащие Cr(VI)
4 1 5	Использованные воды, содержащие Cr(III)
4 1 6	Использованные воды без хрома
4 1 7	Шлам, содержащий Cr(VI)
4 1 8	Шлам, содержащий Cr(III)
4 1 9	Шлам без хрома
4 1 10	Отходы выделки кож (скобление, разрезание, полировка)
4 1 11	Поглощающие фильтрующие материалы, обтирочные ткани и защитная одежда

Отходы выделки кож включают соль, волосы, обрезь, мездру, стружку, жиры, отработанные масла, шламы от очистки сточных вод, отходы от отделочных процессов, органические растворители, кожевенную пыль и другие вещества.

Объемы потребления энергии и химических материалов могут изменяться в зависимости от конкретной технологии производства. То же самое можно сказать об отходах производства, объем которых зависит от перерабатываемого сырья, использования методов рециркуляции отработанных растворов, системы очистки сточных вод и других условий производства.

3.1 Материалы для производства кожи

Примерные объемы потребления химических материалов (в процентах от общего объема) представлены в таблице 3.3 [61].

Таблица 3.3 – Основные и вспомогательные химические материалы, используемые в технологии производства кож из шкур КРС

Химические материалы	Объем потребления, %
ПАВ (анионные, катионные, неионогенные)	2
Антисептики, биоциды	0,3
Неорганические соединения (сульфид натрия, гидроксид кальция, соли, кислоты)	37
Дубители (минеральные, растительные, альдегидные)	25
Органические кислоты (уксусная, муравьиная)	5
Красители	4
Жирующие материалы	7
Материалы для отделки	11
Органические растворители	4
Ферментные препараты	2
Вспомогательные материалы	2,7
Итого	100

Объем различных химических материалов, используемых при производстве кожи, может варьироваться в широком диапазоне, который зависит от вида обрабатываемого сырья, вида готовой продукции и технологии обработки. Информация о химических веществах и их потенциальной опасности представлена в «Перечне загрязняющих веществ, в отношении которых применяются методы государственного регулирования в области охраны окружающей среды (распоряжение Правительства РФ от 8 июля 2015 года № 1316-р). Для импортируемых химических материалов существуют требования Европейского химического законодательства «Правила Сообщества о химических веществах и их безопасного использования» (Регламент Европейского парламента и Совета ЕС 1907/2006 от 18 декабря 2006 года относительно регистрации, оценки, разрешения и ограничения химических веществ (Регламент REACH).

3.2 Характеристика сточных вод кожевенного производства и особенности контроля их состава

В соответствии с назначением вода, потребляемая кожевенными предприятиями, подразделяется на технологическую воду, расходуемую на обработку кожевенного сырья и полуфабриката, и техническую, расходуемую на хозяйственно-бытовые цели, очистку стоков и др. Объем технической воды составляет порядка 20% общего потребления [62]. Основные объемы стоков образуются в результате проведения жидкостных процессов. Расход технологической воды зависит от вида обрабатываемого сырья, технологии производства и ассортимента готовой продукции. По данным [62] потребление воды в расчете на 1 т сырья может составлять от 54 до 78 м^3. Объем сточных вод при переработке 1 т сырья КРС и их распределение по группам процессов представлены на рисунке 3.2.

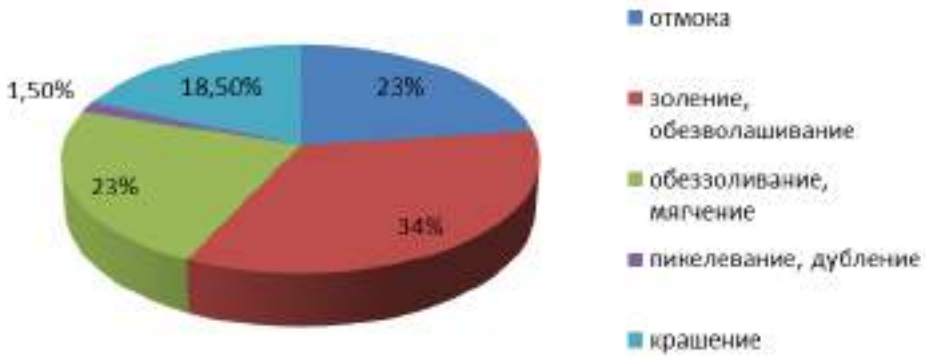

Рисунок 3.2 – Объем сточных вод при переработке 1 т сырья КРС и их распределение по группам процессов

Основными показателями, характеризующими состояние производственных стоков, являются химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК), содержание взвешенных веществ (ВВ), содержание аммонийного азота, общее содержание азота, содержание сульфатов, хлоридов, фосфатов, сульфидов, фенолов, СПАВ, хрома, жира, значение pH.

На рисунках 3.3 и 3.4 представлены показатели БПК и ХПК сточных вод при производстве кож из шкур КРС (1 т), из которых следует, что до 80% БПК и ХПК приходится на стоки от отмочно-зольных процессов [62].

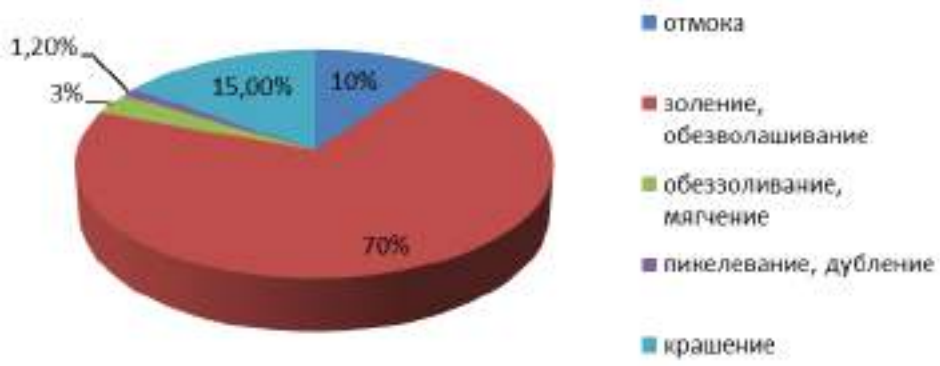

Рисунок 3.3 – Показатель БПК отработанных растворов при производстве кож из шкур КРС (1 т)

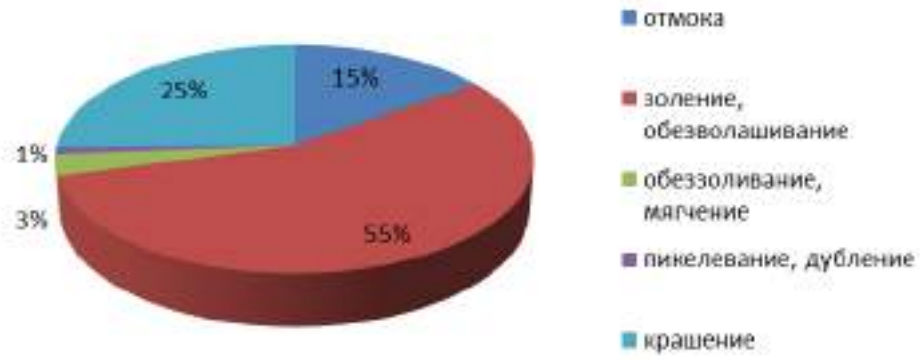

Рисунок 3.4 – Показатель ХПК отработанных растворов при производстве кож из шкур КРС (1 т)

Действительно, на стадии отмочно-зольных процессов образуется наибольшее количество стоков, содержащих грязь, кровь, белки, взвешенные вещества, гидроксид кальция, сульфиды, хлориды и имеющих высокое значение pH. Например, сточные зольные воды могут содержать до 17 г/дм^3 ***взвешенных веществ***, что составляет примерно 50% от общего их количества. В случае обработки свиных шкур стоки содержат значительное количество жировых веществ (до 1600 мг/дм^3) [63]. Стоки от процессов обеззоливания и мягчения содержат сульфиды, аммонийный азот, соли кальция.

Хлорид натрия поступает в сточные воды кожевенного производства преимущественно в результате проведения отмочно-зольных и преддубильно-дубильных процессов. При этом наибольшее количество хлорида натрия образуется в сточных водах в результате промывки перед процессом отмоки за счет вымывания его из законсервированных солевым методом шкур. Хлорид натрия хорошо растворим в воде, практически не осаждается, и поэтому сточные воды очистить от этой соли достаточно пробле-

матично. Способы, позволяющие рекуперировать хлориды из отработанных растворов, требуют больших затрат и проведения сложных обработок, таких как электродиализ, обратный осмос, ультрафильтрация, выпаривание и др. [62]. Хлориды подавляют действие микроорганизмов в диапазоне концентраций 50–100 г/дм^3. В смешанных производственных стоках кожевенных предприятий содержание хлоридов редко превышает 10 г/дм^3, что не позволяет говорить о потенциальной опасности хлорида натрия.

Основными процессами, приводящими к загрязнению стоков ***сульфатами*** (до 25 г/дм^3), являются процессы обеззоливания, дубления и додубливания. При обеззоливании применяется сульфат аммония, в дублении – серная кислота и основной сульфат хрома. Многие синтетические дубители содержат сульфатные группы. Также сульфаты могут образовываться при окислении сульфидов в сточных водах. Присутствие сульфатов в сточных водах в концентрациях до 5 г/дм^3 не сказывается на процессах биологической очистки, однако может привести к разрушению бетонных очистных сооружений [62].

Содержание ***сульфидов*** в стоках после процессов золения-обезволашивания может достигать 1,8 г/дм^3, делая стоки токсичными. В растворах сульфиды могут находиться в трех различных формах (свободного сероводорода, гидросульфид-ионов и сульфид-ионов), а их соотношение определяется значениями pH раствора. При смещении показателя pH в кислую зону содержание свободного сероводорода резко возрастает, а при смещении в щелочную сокращается [63].

Азотсодержащие соединения в сточных водах (до 9 г/дм^3) образуются в основном в результате разрушения белка при проведении отмочно-зольных процессов, а также в процессе обеззоливания сульфатом аммония. В очистных сооружениях биологической очистки аммонийный азот подвергается нитрификации. Принимая во внимание токсичность аммонийного азота в отношении водной флоры и фауны, высокое значение ХПК и БПК, возможность образования нитратов, следует обращать особое внимание на снижение использования азотсодержащих химических материалов в технологическом процессе.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы (неионогенные, анионные, катионные), широко используемые при производстве кожи в качестве диспергаторов, эмульгаторов, смачивателей, антистатиков и т. д., в больших количествах попадают в стоки. В отмочно-зольных процессах в основном применяются неионогенные ПАВ, такие как алкоксилаты. Назначение этих ПАВ заключается в смачивании, удалении загрязнений, эмульгировании жировых веществ шкуры. Они синтезированы на основе ароматических или алифатических полиэтоксилатов. В последние годы использование нонилфенола и нонилфенолэтоксилата (NPE) в производстве кожи ограничено директивой ЕС (Законодательство REACH (Regulaion (ЕС) № 1907/2006 приложение XVII, пункт 46)). В качестве альтернативы предложено применять этоксилированные спирты или алкилполигликозиды, которые легко разлагаются в аэробных и анаэробных условиях [64]. Однако их использование ограничивается из-за интенсивного пенообразования. Анионные ПАВ, такие как алифатические сульфонаты, находят применение в процессах обезжиривания и крашения. Их способность к биологическому разложению зависит от замещающей алкильной группы. Линейные алкилированные бензолсульфоновые кислоты давно используются в кожевенной технологии, они способны легко разлагаться [62]. Катионные поверхностно-активные вещества, такие как соли четвертичного аммония, используют в качестве биоцидов и комплексообразую-

щих реагентов. Эти соединения относятся к трудноразлагаемым веществам. Присутствие ПАВ в сточных водах отрицательно влияет на работу очистных сооружений: снижает эффективность работы первичных отстойников, затрудняет процесс седиментации извести, тормозит биохимические процессы. ПДК для большинства ПАВ равно 10–20 мг/дм^3 для сооружений биологической очистки.

Соединения хрома переходят в отработанные растворы в результате проведения процессов хромового дубления, додубливания, а также сопутствующих промывок (в сточных водах содержание оксида хрома может достигать 5 г/дм^3). В воде встречаются трехвалентные катионы хрома в составе его сульфатов, хлоридов и нитратов или шестивалентный хром в виде анионов гидрохромата и хромата. Хлориды, нитраты и сульфаты хрома, хроматы и бихроматы натрия, калия, аммония растворяются в воде. С повышением жесткости воды токсичность хромовых соединений снижается. Следует отметить, что у соединений шестивалентного хрома токсичность выше, чем у соединений трехвалентного хрома. Однако хром может переходить из одного состояния в другое при воздействии внешних факторов. При действии восстанавливающих агентов шестивалентный хром может восстанавливаться до трехвалентного, а при окислении, то есть при действии окислителей (кислород, галогены и др.), трехвалентный хром может переходить в токсичный шестивалентный [63]. Перед сбросом в природные водоемы предельно допустимая концентрация (ПДК) составляет по хрому (Cr, суммарно) 0,05 мг/дм^3 (СанПиН 1.2.3685-21). Токсическое действие хрома на человека приводит к нарушению обмена веществ, к повреждению печени, почек, желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой системы. Соединения хрома осложняют очистку сточных вод от других загрязнителей, поскольку угнетают жизнедеятельность аэробных бактерий.

Экологические проблемы, связанные с применением растительных экстрактов, синтанов и альдегидных дубителей, обусловлены их низкой способностью к биологическому разложению и токсичностью по отношению к представителям водной флоры и фауны. В таких водах могут содержаться: взвешенные вещества 24 г/дм^3, фенолы – 1,6 г/дм^3, сульфаты – 34 г/дм^3, танидные дубители – 7,2 г/дм^3, синтаны – 21 г/дм^3, жиры – 0,5 г/дм^3 [63].

Таниды растительных дубителей представляют собой сложные полифенольные соединения, которые можно разделить на две основные группы:

- пирогалловые дубильные вещества (гидролизуемые), например, дуб, каштан;
- пирокатехиновые дубильные вещества (конденсированные), например, мимоза, квебраха.

Фенольные соединения являются одними из самых трудноизвлекаемых веществ, содержащихся в сточных водах кожевенных предприятий. Содержание фенолов в промышленных стоках может составлять от 5 до 10 г/дм^3 при том, что допустимая концентрация фенолов в питьевой воде и воде рыбохозяйственных водоемов составляет 0,001 мг/дм^3. Сточные воды, содержащие растительные дубители, характеризуются высокими значениями ХПК.

Синтетические дубители (синтаны) в основном являются сульфированными продуктами конденсации ароматических соединений, таких как фенол, крезол или нафталин, с формальдегидом. В экологическом отношении синтаны неравноценны: одни из них не подвержены биологическому разложению, другие разлагаются легко и

быстро. Способность синтанов к биоразложению зависит от содержания в них фенольных соединений [65]. Простые фенолы легко подвергаются биохимическому окислению. Многоатомные фенолы разрушаются под действием химических окислителей. К синтетическим дубителям можно отнести аминосмолы, которые характеризуются содержанием незначительного количества формальдегида, а также высокомолекулярные продукты полимеризации акриловых мономеров. Эти продукты подвержены анаэробному и аэробному биологическому разрушению [62].

Также в качестве дубителей в процессах кожевенного производства получили распространение глутаровый альдегид, глиоксаль. Вследствие высокой реакционной способности они взаимодействуют и связываются с белками, присутствующими в сточных водах, поэтому особой опасности при очистке стоков не представляют. Глутаровый альдегид оказывает бактерицидное действие и может использоваться в качестве дезинфицирующего средства.

Присутствие ***красителей*** в сточных водах заметно по их окраске. Красители относятся к трудноразлагаемым соединениям, увеличивают значение ХПК, БПК [66]. Основную долю красителей представляют анионные (кислотные) красители. По химическому строению эти красителя являются производными антрахинона или трифенилметана. Самую большую группу синтетических красителей представляют азокрасители. Законодательно в ЕС запрещается использование азокрасителей, указанных в приложении XVII к Регламенту ЕС 1907/2006 Европейского парламента и Совета о регистрации, оценке, разрешении и ограничении (запрещении) применения химических веществ (REACH). Для крашения кожи используются также металлокомплексные красители, в состав которых входят атом металла и одна или две молекулы азокрасителя. В качестве металла могут присутствовать атомы железа, хрома, меди, кобальта. Эксперименты показали, что металлокомплексные красители не ухудшают процесс компостирования белоксодержащих отходов, кроме красителей, которые содержат медь. Медь обладает фунгицидным и бактерицидным действием, что препятствует разложению отходов. В процессе крашения часто используются вспомогательные материалы, улучшающие смачивание полуфабриката и диффузию красителей, обеспечивающие равномерность окрашивания. Некоторые из этих материалов могут содержать потенциально вредные для сточных вод вещества.

В составе ***жирующих композиций*** находят применение как природные, так и синтетические жиры, а также продукты их модификации. Широко используются хлорированные парафины [61]. Сточные воды после процессов крашения и жирования могут содержать остатки красителей – взвешенных веществ до 2 г/дм^3. Реакция среды активная, pH до 8 [63].

Отделочные материалы представлены сложными композициями, состоящими из большого количества отдельных компонентов: пленкообразователей, пигментов, связующих, эмульгаторов, смачивателей, биоцидов, антистатиков и др. Белковые связующие представлены продуктами растворения коллагена и казеином. Полимерные связующие включают в себя акрилаты, диеновые полимеры, полиуретаны, винилацетаты. В покрывные композиции входят органические и неорганические пигменты. В качестве сшивающих реагентов используются полиизоцианаты, эпоксиды, альдегиды. Лаковые покрытия формируются на основе органоводных производных нитроцеллюлозы или на основе полиуретановых композиций. При хранении композиций на основе белковых связующих в их состав вводят антисептики и биоциды.

В композициях для покрывного крашения используются органические растворители, представляющие серьезную опасность как для человека, так и для окружающей среды. Хранение и работа с органическими растворителями требуют наличия соответствующих помещений и соблюдения правил противопожарной безопасности.

К вспомогательным материалам, используемым в кожевенном производстве, относят различные соединения, например, дикарбоновые алифатические кислоты и их соли, фталаты, соли фосфорной кислоты. Эти соединения применяются в качестве маскирующих, смачивающих, комплексообразующих добавок.

Состав сточных вод и концентрации загрязнений варьируются в широком диапазоне, что усложняет выбор способов очистки и технологических схем очистных сооружений и их эксплуатацию. Поэтому исследования в этой области продолжаются, а разработка новых методов и технологических схем очистки продолжает оставаться весьма актуальной.

3.3 Характеристика веществ, выделяемых в атмосферу, и особенности измерения данных выбросов

Относительно выбросов в атмосферу литературные данные приведены только для органических летучих соединений. Основными выбросами в атмосферу являются пары органических растворителей, входящих в состав покрывных композиций. Поступая в атмосферу, органические соединения могут вызывать косвенные эффекты, связанные с фотохимическим окислением. Для улавливания такого рода загрязнений используются скрубберы. Неприятные запахи, возникающие при производстве кожи, трудно подвергаются количественному контролю, но часто являются предметом жалоб окрестного населения. От отмочно-зольных процессов в атмосферу поступает сероводород и аммиак. Как уже говорилось выше, в щелочных рабочих растворах сульфиды присутствуют в неактивном состоянии, однако снижение pH (менее 9,5) приводит к выделению сероводорода, характеризующегося неприятным запахом и высокой токсичностью, даже при низких концентрациях. Предельно допустимой концентрацией (ПДК) сероводорода в воздухе производственных помещений считается 0,008 мг/м^3. Для обеспечения условий безопасности производственные цеха, где возможно выделение сероводорода, должны быть оснащены приточно-вытяжной системой вентиляции. Кроме того, сероводород может образовываться в системах очистки сточных вод под действием анаэробных бактерий. Эти бактерии способны восстанавливать сульфаты до сероводорода, увеличивая его концентрацию в стоках. Соединения, содержащие тиоловые группы, могут переходить в раствор в результате разрушения кератина волоса. Содержание сероводорода в воздухе в объемных концентрациях от 4% до 45% может привести к возгоранию и взрыву этой смеси. От механических операций отделки в атмосферу поступает пыль, а от покрывного крашения – аэрозоли. Предельно допустимые значения выбросов в атмосферу определены для аммиака, сероводорода, летучих органических соединений (ЛОС).

3.4 Вторичные продукты и отходы при производстве кожи

Для уменьшения количества отходов необходимо определить источник и объем этих отходов, их физико-химические свойства, экологичность или токсичность, возможность их переработки. По существующей классификации все отходы можно разделить на:

- недубленые;
- дубленые;
- жиросодержащие;
- другие.

Наиболее ценными являются недубленые отходы, которые можно использовать для производства колбасных оболочек, желатина, кормовых добавок, клея, в производстве медицинских препаратов и косметических композиций. Объем производства и ассортимент этих продуктов постоянно расширяются. К недубленым отходам относят гольевую обрезь, спилок и спилковую обрезь, мездру. Мездра может быть использована для получения натуральных жиров и белков. В таблице 3.4 представлены данные по выходу недубленых отходов из 1 т кожевенного сырья.

Таблица 3.4 – Выход недубленых отходов кож из шкур КРС (1 т)

Наименование	Масса, кг
Обрезь после контурирования шкур	50–100
Растворенные белки	50–100
Мездра	150
Спилок и обрезь	150
Итого	400–500

В результате гидролиза белоксодержащих отходов можно получить такие продукты, как желатин или клей, гидролизаты коллагена и продукты его модификации.

Наиболее проблемными отходами кожевенного производства являются отходы, образующиеся после хромового дубления. Использование дубленых отходов может осуществляться путем переработки с сохранением волокнистой структуры или путем частичного ее разрушения (раздубливания). Процесс разволокнения является энергоемким, но позволяет получить материалы, которые можно использовать для производства кожкартона, искусственной кожи, в качестве наполнителей древесно-волокнистых плит.

Сжигание отходов позволяет получить тепловую энергию. Термообработка при температуре свыше 380 °С в отсутствии кислорода дает возможность получения активированного угля с высокоразвитой внутренней поверхностью.

Возможные варианты использования, переработки и утилизации твердых и жидких отходов кожевенного производства представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Отходы и возможности их переработки и утилизации

Вид отходов	Состав	Направления использования/ переработки/ утилизации
Отходы после контурирования сырья	Коллаген, шерсть, жир	Производство клея, кормовые добавки/термообработка, биогаз/полигон
Шерсть после обезволашивания	Кератин, жир	Производство кормовых добавок, ланолина/компостирование, термообработка, биогаз/полигон
Мездра	Жир	Производство белковых гидролизатов, жира/компостирование, биогаз/полигон
Спилок гольевой	Коллаген	Производство кож из спилка, желатин и клей, белковые гидролизаты, колбасные оболочки
Отработанные растворы после обезжиривания	Растворители, ПАВ, жир	Рециклинг растворителей, жиры/термообработка
Отработанные растворы после дубления	Соединения хрома	Рециклинг соединений хрома
Спилок дубленый	Коллаген, соединения хрома	Производство кож из спилка, волокнистые материалы, белковые гидролизаты, удобрения/компостирование, термообработка/полигон
Хромовая стружка и обрезь	Коллаген, соединения хрома	Волокнистые материалы, белковые гидролизаты, удобрения/компостирование, термообработка/полигон
Кожевенный лоскут, обрезь	Коллаген, соединения хрома	Волокнистые материалы, декоративные материалы/термообработка/полигон
Шлам очистных сооружений	–	Удобрения/компостирование, биогаз, термообработка/полигон

Некоторые отходы, не приведенные в таблице 3.5, представлены солями, отработанными химическими реагентами, осадками после влажной очистки воздуха, пылью от шлифования и др.

3.5 Способы очистки сточных вод кожевенного производства и их описание

Для очистки сточных вод кожевенных заводов чаще всего применяются три метода очистки: механический, физико-химический и биологический [67].

Механическая очистка заключается в удалении из сточных вод нерастворенных грубодисперсных примесей, которые имеют минеральную и органическую природу (куски кожи, шерсть, мездра, обрезь и др.). С этой целью используются следующие методы [68–70]:

- процеживание – удаление наиболее крупных загрязнений на решетках или ситах;

- отстаивание – выделение взвешенных веществ под действием гравитационных сил в песколовках (удаление минеральных примесей), отстойниках (удаление мелких оседающих или всплывающих примесей), нефтеловушках, масло- и смолоуловителях;

разновидностью этого метода является центробежное отстаивание, которое реализуется в гидроциклонах или центрифугах [71];

- фильтрование – задерживание очень мелкой суспензии, которая находится во взвешенном состоянии, на сетчатых и зернистых фильтрах различной конструкции.

Механическую очистку как самостоятельный метод применяют довольно редко, лишь в том случае, если при ее использовании обеспечивается сброс в водоем необходимого качества воды (повторный возврат в технологический процесс производственных сточных вод) [72]. После механической очистки значительная доля растворимых веществ остается в сточных водах, поэтому необходима дальнейшая очистка – физико-химическая и биологическая.

Физико-химические методы очистки сточных вод многообразны: коагуляция, флотация, адсорбционная очистка, ионный обмен, экстракция, обратный осмос и ультрафильтрация. При физико-химическом методе обработки из сточных вод удаляются тонкодисперсные и растворенные неорганические примеси и разрушаются органические и плохо окисляемые вещества. Широкое применение находит также электролиз.

Коагуляция – это обработка сточных вод коагулянтами, способствующими образованию хлопьевидного осадка (электрокоагуляция заключается в пропускании электрического тока через систему электродов, погруженных в очищаемую жидкость; электрофлотокоагуляция заключается в коагуляции загрязнений, формировании и закреплении пузырьков электролитического газа на поверхности скоагулированных частиц, что обеспечивает их флотацию).

Флотация. Очистка сточных вод флотацией сопровождается одновременно такими явлениями, как аэрация, снижение концентрации поверхностно-активных веществ, окисление ряда токсичных веществ или их отдувка, что способствует дальнейшей очистке сточных вод, улучшает их общее санитарное состояние. Флотация при очистке сточных вод может применяться с целью выделения из общего стока отдельных компонентов – волос, жира, ПАВ; осветления и очистки общего стока в сочетании с обработкой его коагулирующими реагентами; локальной очистки стоков отдельных операций, например, для очистки сбросных хромовых стоков, в том числе с применением реагентов (подщелачивание хромосодержащих стоков с последующей флотацией гидроксида хрома) и для очистки стоков отмоки и золения от волос и жира.

Адсорбционная очистка. Одним из эффективных методов очистки является адсорбционный, который чаще всего применяют для извлечения из сточных вод металлов. В качестве сорбентов используют активированные угли, синтетические сорбенты, отходы производства (зола, шлаки, опилки), а также и неорганические сорбенты – силикагели, глины, алюмосиликаты и гидроксиды металлов. Процесс адсорбции применяют при очистке сточных вод от красителей и ПАВ. Методика заключается в интенсивном перемешивании адсорбента с раствором и последующем фильтровании раствора через слой адсорбента.

Ионный обмен основан на обратимой химической реакции, при которой происходит обмен ионами между твердым веществом (ионитом) и раствором электролита. Метод применяется для очистки сточных вод от ионов металлов, удаления ряда органических (фенолов, кислот, ароматических и алифатических аминов, ПАВ и др.) и неорганических веществ.

Экстракция – метод извлечения вещества из раствора с помощью подходящего растворителя (экстраге́нта). Для извлечения из смеси применяются растворители, не смешивающиеся с этой смесью.

Обратный осмос – это процесс, в котором с помощью давления принуждают растворитель (обычно вода) проходить через полупроницаемую мембрану из более концентрированного в менее концентрированный раствор, то есть в обратном для осмоса направлении. При этом мембрана пропускает растворитель, но не пропускает некоторые растворенные в нем вещества.

Ультрафильтрация – это мембранный процесс, по своей природе занимающий промежуточное положение между обратным осмосом и микрофильтрацией. Размеры пор ультрафильтрационных мембран варьируются от 0,05 мкм (граница минимальных размеров пор в микрофильтрационных мембранах) до 1 нм (граница пор максимального размера в обратноосмотических мембранах).

Электролиз основан на химической реакции, происходящей при прохождении постоянного тока через электролит.

Для очистки сточных вод кожевенных заводов биологический метод является наиболее эффективным и широко распространенным [73]. Он основан на использовании закономерностей биохимического и физиологического самоочищения рек и других водоемов [74]. Биологический способ обработки сточных вод естественен, с помощью технических средств в установках он просто ускоряет то, что происходит в природе, за несколько дней достигая результата, который природа достигла бы за несколько месяцев или лет. Таким образом, основу биологической очистки сточных вод составляет деятельность многочисленных групп микроорганизмов, которые утилизируют находящиеся в стоках растворенные и коллоидные органические загрязнения и используют их в качестве источника питания и энергии в процессах своей жизнедеятельности. Биодеградация загрязнений осуществляется сообществом микроорганизмов различных таксономических групп, содержащим бактерии, микроскопические грибы, простейшие, водоросли, которые связаны в единый комплекс (биоценоз) различными видами взаимоотношений, таких, как метабиоз, симбиоз и антагонизм.

При очистке сточных вод кожевенных заводов используют как естественные (поля орошения и фильтрации, биологические пруды), так и искусственные сооружения (биофильтры, аэрофильтры, аэротенки). В процессе биологической очистки сточных вод образуется большое количество осадка, который обрабатывают на специальных сооружениях (двухъярусные отстойники, отстойники-гнилоперегниватели или метантенки).

Для всех видов водопользования регламентируются химические, физические и бактериологические показатели качества воды. В таблице 3.6 приведены сравнительные данные по предельно допустимым концентрациям веществ в отдельных регионах РФ и ЕС.

Таблица 3.6 – Региональные ПДК в Российской Федерации и Европейском союзе

Показатели качества воды, химические вещества	ЕС	Москва	Санкт-Петербург	Ярославль
pH	6,5–8,5	6,5–8,5	6,5–8,5	6,5–8,5
Хром (Cr^{6+}), мг/ дм^3	0,1–0,5	0,1	0,1	0,07
Хром (Cr^{3+}), мг/ дм^3	0,5–5	1	0,1	0,4
Алюминий (Al^{3+}), мг/ дм3	1–10	1	–	–
Марганец (Mn), мг/ дм^3	–	2	0,2	–
Кальций (Ca^{2+}), мг/ дм^3	–	–	–	150
Жесткость, мг-экв/ дм^3	–	–	–	–
Сухой остаток, мг/ дм^3	–	2000	–	–
Сульфаты (SO_4^{2-}), мг/ дм^3	–	500	250	100
Хлориды (Cl^-), мг/ дм^3	–	350	170	300
Нитраты (NO^{3-}), мг/ дм^3	–	–	23,5	40
Фосфаты (PO_4^{3-}), мг/ дм^3	–	4	1,5	1,6
Эфироизвлекаемые вещества, мг/ дм^3	–	20	23,1	3
Аммиак и аммонийные соли, мг/ дм^3	–	20	23,1	3
Нефтепродукты, мг/ дм^3	0,1–5	4	0,5	0,3
ПАВ (анионные и неионогенные), мг/ дм^3	–	2,5	2,5	0,9
Жиры, мг/ дм^3	–	20	–	–
Фенолы, мг/ дм^3	–	0,01	–	–
ХПК, мг/ дм^3	150–400	800	270	176
Взвешенные вещества, мг/ дм^3	50–60	500	150	103
Сухой остаток, мг/ дм^3	–	–	500	–

3.6 Потребление энергии

Потребление энергии на кожевенных предприятиях зависит в основном от следующих факторов:

- от технологии производства, мощности и количества оборудования;
- от уровня потерь тепла технологического оборудования и производственных зданий;
- от методов очистки сточных вод;
- от использования отходов для получения дополнительной энергии.

Расход энергии определяется температурным режимом, характерным для определенной климатической зоны, в которой расположено конкретное предприятие. Потери тепла могут быть минимизированы за счет хорошей тепловой изоляции.

3.7 Шум и вибрация

Основными источниками шума и вибрации являются оборудование, применяемое при механических операциях, и аппараты, используемые для проведения жидкостных процессов.

Раздел 4 Определение наилучших доступных технологий

Отнесение технологий к НДТ регулируется приказом Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 23 августа 2019 года № 3134 «Об утверждении методических рекомендаций по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии» (далее – Методические рекомендации). При определении технологических процессов, оборудования, технических способов и методов в качестве наилучшей доступной технологии члены рабочей группы должны рассмотреть их на предмет соответствия следующим критериям:

а) наименьший уровень негативного воздействия на окружающую среду в расчете на единицу времени или объем производимой продукции (товара), выполняемой работы, оказываемой услуги либо уровень, соответствующий другим показателям воздействия на окружающую среду, предусмотренным международными договорами Российской Федерации;

б) экономическая эффективность внедрения и эксплуатации;

в) применение ресурсо- и энергосберегающих методов;

г) период внедрения;

д) промышленное внедрение технологических процессов, оборудования, технических способов и методов на двух и более объектах в Российской Федерации, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

В первую очередь рассматривается критерий промышленного внедрения процессов, оборудования, технических способов, методов на двух и более объектах в Российской Федерации, затем остальные критерии. Члены ТРГ при отнесении технологий к НДТ в дополнение к Методическим рекомендациям могут использовать международные информационно-технические справочники НДТ, соответствующую научную литературу, статистические сборники, результаты научно-исследовательских и диссертационных работ, иные источники.

4.1 Система экологического менеджмента

Система экологического менеджмента (СЭМ) является формальной основой для улучшения экологических показателей, более рационального функционирования производства и мощным инструментом для сокращения отходов и повышения эффективности без потери прибыли. При этом следует руководствоваться соблюдением требований природоохранного законодательства ГОСТ Р ИСО 14001-2016 «Системы экологического менеджмента» [75], который идентичен международному стандарту ISO 14001:2015 [76].

Совершенствование системы экологического менеджмента на основе ISO 14001 состоит из четырех этапов:

1. Планирование – разработка мероприятий и процессов для улучшения экологических показателей.
2. Внедрение запланированных мероприятий и процессов.
3. Проверка эффективности проведенных действий.
4. Корректировка и улучшение проводимых мероприятий с целью повышения их эффективности.

Это стимулирует повышение эффективности, позволяет расти и дает предприятию ряд других полезных преимуществ.

На конкретном предприятии система экологического менеджмента должна предусматривать разработку экологической политики, планирование технических решений и их материальное обеспечение, в том числе обучение персонала и ведение соответствующей документации. Постоянный мониторинг даст возможность определить и оценить перспективы внедрения НДТ с учетом требований к охране окружающей среды, спрогнозировать затраты и эффективность от внедрения новых технологий.

Внедрение и реализация системы экологического менеджмента предусматривают соблюдение следующих принципиальных требований:

1) постоянный контроль за качеством химических материалов, полуфабрикатов и готовой продукции;

2) бережное расходование и хранение химических материалов, сырья и готовой продукции, предотвращение утечек воды, разливов химических растворов, несчастных случаев;

3) контроль технологических параметров процесса;

4) регулярное техническое обслуживание систем очистки сточных вод.

Экологическая политика предприятия должна включать в себя постоянное совершенствование процедур управления и планирования в тесной взаимосвязи с финансовым планированием и инвестициями. При этом особое внимание следует уделять созданию соответствующих структур и повышению их ответственности, обучению и участию в этом процессе всех сотрудников предприятия, ведению необходимой документации, разработке программ технического обслуживания оборудования, готовности к реагированию в случае чрезвычайных ситуаций.

4.2 Обзор современных технологий, направленных на улучшение экологичности и ресурсоэффективности производства и выпускаемой продукции

Технология переработки кожевенного сырья в готовую кожу состоит из последовательности выполнения различных, но взаимосвязанных процессов и операций, выбор и назначение которых определяют качество получаемой продукции. Традиционную технологию производства кож можно представить в виде отдельных модулей: отмочно-зольные, преддубильно-дубильные, красильно-жировальные, сушильные и отделочные процессы и операции. Общая тенденция новых разработок – это замена или существенное снижение расхода гидроксида кальция, сульфида натрия, хлорида натрия, соединений хрома в жидкостных процессах. Предметом повышенного внимания технологов являются отмочно-зольные процессы, поскольку именно на этой стадии производства сточные воды являются наиболее загрязненными веществами органического и неорганического происхождения. При этом необходимо учитывать высокую потребность в водных ресурсах, большую продолжительность жидкостных обработок и их решающее влияние на качество готовой продукции. Очистка этих стоков предполагает значительный расход энергии, средств, времени и площадей, часто связана с использованием дефицитных и небезопасных реагентов [77].

4.2.1 Технологии, направленные на улучшение экологичности и ресурсоэффективности отмочно-зольных процессов и операций

Согласно данным, приведенным в разделе 3, наибольшее количество хлоридов поступает в стоки на этапе подготовительных процессов. Для снижения количества хлорида натрия рекомендуется проведение предварительной механической очистки шкур (солевых методов консервирования) от соли в специальных сетчатых барабанах. При этом удается удалить от 5 до 10% соли от общего ее содержания в шкуре. Использование этой соли в жидкостных технологических процессах проблематично из-за наличия в ней бактерий и органических загрязнений. Утилизация ее на полигонах требует больших затрат. Эта технология перспективна с точки зрения уменьшения содержания соли в сточных водах. В настоящее время обессоливание осуществляется на многих кожевенных предприятиях [78].

Повысить экологичность и ресурсоэффективность отмочно-зольных процессов может замена используемых химических материалов на менее токсичные и более эффективные. Ряд отечественных и зарубежных предприятий предлагает большой ассортимент препаратов, соответствующих экологическим стандартам, в том числе и европейским (Reach – регламент по химическим веществам № 1907/2006) [79–83].

Наряду с крупными производителями химических материалов для кожевенной промышленности разработками прогрессивных и экологичных материалов занимаются ученые во всем мире, в том числе и в России. Например, для подготовительных процессов производства кожевенного полуфабриката из шкур МРС («голяк») и шкур КРС предлагаются композиционные составы на основе синтезированных аминосодержащих поверхностно-активных веществ, позволяющих снизить бактериальную зараженность кожевенного сырья. Разработанные композиции (в количестве 0,2–0,3%) позволят заменить более токсичные биоцидные препараты и ПАВ в отмочно-зольных процессах кож из шкур КРС. Годовой экономический эффект от использования данных композиций составит 2 млн 650 тыс. руб. [84]. Данные композиции могут стать достойной альтернативой ПАВ на основе октил- и нонилфенольных этоксилатов, применяемых в процессах эмульсионного обезжиривания овчины и свиных шкур, а также в отмочно-зольных процессах производства кож из шкур КРС. Нонилфенолэтоксилат представляет собой поверхностно-активное вещество, входящее в состав многих обезжиривающих композиций, однако он может разлагаться с образованием токсичных производных, в частности нонилфенола, поэтому применение данного реагента ограничивается регламентом по химическим веществам (Reach № 1907/2006).

Еще одной альтернативой этим ПАВ являются этоксилаты алифатических спиртов, которые характеризуются более низкой токсичностью [85]. Расход этих ПАВ в процессе обезжиривания несколько выше, что повышает затраты на химические материалы.

Для снижения загрязнения сточных вод на этапе золения-обезволашивания рекомендуются также методики, предусматривающие сохранение волоса, методы с сокращенным расходом сульфида натрия и гидроксида кальция.

Снизить расход сульфида натрия и гидроксида кальция можно за счет применения вспомогательных материалов для подготовительных процессов. Например, освоен их промышленный выпуск вспомогательных материалов для подготовительных процессов под торговой маркой «Анавит» (ТУ 2294-076-00302267-2002) Анавит СПА, Ана-

вит ПСБ и Анавит S. Химические и физико-механические показатели кож из шкур КРС, полученных по типовой и опытной технологиям данной фирмы, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Химические и физико-механические показатели кож из шкур КРС, произведенных по типовой и опытным технологиям

Показатели свойств кожи	Новая технология	Технологии с использованием импортных материалов на кожзаводах		
		ООО «Раском» г. Рассказово	ЗАО «Труд» г. Серпухов	ОАО «Кожа» г. С-Петербург
Температура сваривания хромированного полуфабриката, ^{0}C	115	112	111	110
Массовая доля, % - влаги; - оксида хрома; - веществ, экстрагируемых органическими растворителями	 14,5 4,9 9,8	 14,5 4,8 9,8	 14,5 4,9 9,9	 14,0 4,7 9,8
Толщина кож, мм	1,4	1,4	1,4	1,4
Предел прочности при растяжении, 10 МПа	1,88	1,87	1,86	1,88
Предел прочности лицевого слоя, 10 МПа	1,81	1,80	1,72	1,73
Удлинение при напряжении 10 МПа, %	38,5	34,5	35,1	34,6
Сортность, %	8025	77,94	78,12	78,30

Разработанные вспомогательные материалы для отмочно-зольных процессов производства кож позволяют:

- снизить расход гидроксида кальция на 40% и сульфида натрия на 15% по сравнению с действующими технологиями;
- снизить содержание сульфидов в конце золения с 3–5 до 1 г/дм^3;
- повысить сортность кож до 2,5% за счет уменьшения воротистости, стяжки и ликвидации отдушистости;
- увеличить выход кож по площади до 3% за счет лучшего разделения структуры дермы.

Расходы на использование вспомогательных материалов окупаются сокращением затрат на очистку сточных вод, повышения сортности и выхода кож по площади. Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии составляет 1,5–2,6 тыс. руб. на 100 м^2 готовых кож [86].

Представляет интерес технология проведения отмочно-зольных процессов с применением кислот ароматического ряда [87]. Высокая степень обводненности сырья, достигаемая в результате кислой отмоки, которая позволяет обеспечить оптимальные условия для проникания компонентов зольной жидкости к волосяным сумкам, способствует ослаблению связи волоса с дермой, разрыхлению клеточных структур эпителия, получению более чистого голья. Проведение отмоки в кислой среде не требует введе-

ния биоцидов, поскольку низкие значения pH препятствует размножению бактерий. Основные преимущества технологии приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Расход химических материалов и технико-экономические показатели технологии отмочно-зольных процессов с применением кислот ароматического ряда

Параметры обработки и технико-экономические показатели	Предлагаемая технология	Традиционная технология
Расход, процент от массы сырья:		
- фталевая кислота;	2,0	–
- карбонат натрия;	–	1,5
- гидроксид натрия;	2,0	–
- гидроксид кальция;	–	4,6
- сульфид натрия;	1,0	3,2
- пероксид водорода	2,5	–
Продолжительность, ч	10–12	18–20
Расход сырья на 100 м^2 готовой кожи, кг	610	668

Технология предусматривает проведение отмочно-зольных процессов в подвесных барабанах при постоянном их вращении со скоростью 3-4 об/мин. Экологические характеристики технологии представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Экологические характеристики технологии [87]

Содержание в отработанном растворе, г/дм^3	Предлагаемая технология	Традиционная технология
Сульфиды	Следы	1,8
Взвешенные вещества	6,8	21,2

Расходы на использование фталевой кислоты окупаются сокращением затрат на очистку сточных вод, а также исключается возможность выделения сероводорода в отмочно-зольном цехе. Пероксидно-щелочную обработку рекомендуется осуществлять в пластиковых барабанах [78].

Расход сульфида натрия можно сократить за счет обработки сырья ферментными препаратами [78], а также использования вспомогательных препаратов на основе сероорганических соединений типа меркаптоэтанола.

Преимущество использования таких препаратов заключается в снижении расхода сульфида натрия и уменьшении содержания сульфидов в стоках. Совместное применение ферментативной обработки с обезволашиванием с использованием меньшего расхода сульфида натрия позволяет повысить эффективность этого процесса. Однако использование ферментов в некоторых случаях может привести к повреждению лицевой поверхности голья.

Расход сульфида натрия и загрязнение сульфидами сточных вод при использовании этой технологии снижается на 40–70%.

При использовании ферментов необходимо предусматривать дополнительную промывку для их инактивации, чтобы предотвратить повреждение лицевой поверхности голья.

Органические тиосоединения являются более дорогими, чем сульфиды, однако эти затраты компенсируются снижением расходов на очистку сточных вод, а также снижается возможность выделения сероводорода в отмочно-зольных процессах производства кож [78].

Предлагается метод сохранения волоса, например, при переработке шкур МРС (преимущественно шкур овчины) за счет обработки шкуры с бахтармянной стороны намазным компонентом с целью ослабления связи волоса с дермой, что позволяет беспрепятственно механически удалять неповрежденный волос.

Также разработана технология обезволашивания с применением иммобилизованных ферментов, которая позволяет интенсифицировать процесс, сохранить неповрежденный волос, пригодный для дальнейшей промышленной переработки, значительно сократить объем сточных вод и снизить в них содержание загрязняющих веществ (взвешенных веществ в 3,7 раза, сульфида натрия в 6 раз, извести в 2,8 раза, ХПК в 4 раза, БПК в 3,8 раз по сравнению с сульфидно-известковой технологией), улучшая экологическую обстановку кожевенного производства. Экономический эффект от применения данной технологии составил 500 руб. на 100 м^2 готовых кож за счет увеличения выхода кож по площади, сохранения волоса, многократного использования химических веществ и снижения платы за сброс менее загрязненных сточных вод [88].

Другой вариант заключается в уменьшенном расходе сульфида натрия, при котором повреждаются только луковицы волоса. Обработка проводится в специальном барабане, снабженном перфорированной перегородкой, позволяющей отделять шерсть от отработанного раствора. Полученная шерсть может стать дополнительным источником доходов или потребует утилизации, но не приведет к загрязнению стоков. Сточные воды будут содержать меньше взвешенных веществ и меньшее значение БПК. Экологический эффект, который может быть получен при использовании предлагаемой методики, заключается в снижении загрязнения стоков, меньшем объеме шлама в очистных сооружениях, снижении расхода химических реагентов для очистки сточных вод. Способ обезволашивания с сохранением шерсти будет оправдан лишь в том случае, если сохраненная шерсть имеет рынки сбыта, например, для изготовления войлока. С большей степенью вероятности может быть реализована овечья или козья шерсть. Инвестиционные затраты на приобретение барабана, оборудованного системой для рециркуляции воды и с фильтром для улавливания шерсти, составят около 100 тыс.–130 тыс. евро. При модификации традиционных барабанов такими устройствами затраты составят порядка 5 000–10 000 евро [89].

Определен состав композиций и предложены технологические режимы обезжиривания на всех стадиях обработки свиного сырья и овчины, обеспечивающие повышение качества готовой продукции, сокращение расхода химических материалов, улучшение экологии производства [90].

Альтернативой новым химическим материалам для производства кожи является применение электрохимических и электрофизических методов в технологии производства кож. Данные технологии позволяют существенно сократить применение химических материалов и тем самым снизить нагрузку на окружающую среду.

Разработана технология использования электроактивированных растворов для безреагентной обработки кожевенного сырья, которая позволяет [91]:

- исключить применение гидроксида кальция и сульфида натрия;

- обеспечить экологически приемлемые показатели отработанных отмочно-зольных растворов;

- исключить возможность выделения сероводорода в отмочно-зольном цехе;

- сократить длительность обработки на 6–8 часов.

Обработка в растворе католита обеспечивает высокую степень разволокнения структуры дермы как на макро-, так и на микроуровне. Высокий уровень щелочности раствора католита, характеризующийся значением pH 12,5, способствует интенсивному разрыхлению структуры дермы и полному извлечению глобулярных белков и мукополисахаридов. Например, предложенные технологии на основе электрохимически активированных растворов предполагают их получение на специальных серийных установках типа СТЭЛ, АКВАХЛОР, ЭКОХЛОР. При стоимости установки порядка 3,5 млн рублей она окупится через два-три месяца работы кожевенного предприятия.

Разработана технология отмочно-зольных и дубильных процессов в производстве хромовых кож из шкур КРС и овчины с применением высокочастотной плазмы пониженного давления, позволяющей за счет модификации надмолекулярных структур коллагена интенсифицировать процессы отмоки и дубления, повысить технологические и функциональные показатели полуфабриката (вет-блю) по сравнению с полуфабрикатом, выработанным по типовой технологии: пористость увеличивается на 15,5–28,9%, температура сваривания – на 6,2–8,4%. Экономическая эффективность от внедрения плазменной обработки в технологии производства полуфабриката вет-блю составит 240 тыс. руб. в год [92].

Помимо жидкостных процессов, на качество выпускаемой продукции во многом влияют механические операции и последовательность их проведения. Мездрение в сырье повышает эффективность отмочно-зольных процессов, кроме того, полученная мездра не содержит извести и сульфидов, что упрощает технологию ее обработки с целью вытапливания жира. Однако такая мездра не подлежит длительному хранению. Операция мездрения может производиться как для консервированной шкуры, так и после предварительной отмоки. Выбор последовательности обработок определяется производителем, в зависимости от технических особенностей производства. В случае мездрения шкур после отмоки необходимо проведение дополнительных выгрузки из барабана и загрузки в барабан. При мездрении сырья имеют место значительные повреждения шкуры, что отрицательно сказывается на выходе готовых кож по площади, кроме того, выход мездры меньше, чем в случае мездрения голья. Затраты на приобретение мездрильной машины составят около 130 тыс. евро [93].

Двоение, в свою очередь, может осуществляться как после золения, так и после хромового дубления. При распиливании голья образуются лицевой и бахтармяный спилок.

Двоение в голье позволяет получить экономический эффект от сокращения расхода химических материалов при дублении, а также от реализации недубленых отходов (обрези и спилка), которые находят применение в производстве коллагеновых оболочек и белковых продуктов для пищевых целей [94]. Двоение в голье имеет и технологические преимущества: увеличивается выход кож по площади, сокращается длительность преддубильно-дубильных процессов, расширяются возможности переработки спилка. Двоение в голье используется для изготовления мебельных и автомобильных кож. Недостатками двоения в голье являются большая трудоемкость операции и неравномерность толщины лицевого спилка. Оборудование для двоения в голье и в хро-

мированном виде мало отличается. Некоторые отличия могут быть только в конструкции транспортирующих валов. Затраты на приобретение двоильной машины с шириной рабочего прохода 3000 мм составляют порядка 140 тыс. евро [89]. Основным преимуществом двоения в голье является снижение объема хромсодержащих отходов.

4.2.2 Технологии, направленные на улучшение экологичности и ресурсоэффективности преддубильных и дубильных процессов и операций

Одним из направлений снижения экологической нагрузки на окружающую среду в преддубильных процессах является снижение расхода сульфата аммония. Возможны варианты полной или частичной замены сульфата аммония в процессе обеззоливания, например, на углекислый газ. Данный компонент легко растворяется в воде, образуя угольную кислоту, что приводит к снижению pH голья [89]. При обеззоливании углекислотой в сточных водах увеличивается значение ХПК. Кроме того, возрастают затраты на оборудование. Образование сероводорода при использовании углекислоты и эмиссию его в окружающую среду можно предотвратить путем введения в раствор незначительного количества пероксида водорода (0,1–0,2%). При этом необходимо учитывать, что пероксид водорода может вызвать коррозию деревянных барабанов. В процессе обеззоливания голья углекислотой конечное значение pH может быть несколько ниже (pH 6,7–6,9), чем при использовании соли аммония (pH 8,8–9,2), что, в свою очередь, потребует применения ферментов, активность которых наиболее полно проявляется при меньших значениях pH. При обеззоливании углекислотой увеличивается продолжительность процесса. В некоторых случаях в готовых кожах отмечалась повышенная жесткость.

В плане экологии обеззоливание с использованием углекислоты позволяет сократить загрязнение стоков аммонийным азотом с 4-5 до 0,02 кг на 1 т сырья и обеспечивает двукратное снижение БПК. Оборудование для использования углекислого газа может быть автоматизировано. Оно включает резервуар под давлением, диффузор и тепловую камеру. Это оборудование должно обслуживаться квалифицированным персоналом. Обеззоливание углекислотой рекомендуется при обработке голья небольшой толщины (не более 1,5 мм). Расход двуокиси углерода составляет 0,75–1,5% из расчета на массу голья.

Стоимость углекислоты выше, чем стоимость сульфата аммония. Кроме того, необходимо оборудовать площадку для хранения углекислоты, смонтировать трубопроводы к аппаратуре, контрольно-измерительные приборы. Экономия достигается только за счет уменьшения содержания аммонийного азота и ХПК в сточных водах и затрат на их очистку [89].

Сульфат аммония может быть полностью или частично заменен органическими кислотами. Для этой цели могут быть использованы молочная кислота, муравьиная или уксусная кислоты, их эфиры. Основной целью этой замены является снижение содержания аммонийного азота в сточных водах. Расход таких реагентов составляет порядка 1,5% от массы голья. Продолжительность обработки при объеме воды 200% от 1 до 1,5 ч. В то же время эти реагенты увеличивают значение ХПК в стоках. Они значительно дороже сульфата аммония.

Для снижения содержания аммонийного азота в сточных водах могут применяться карбамид фосфатные соединения [78]. В таблице 4.4 представлена эффективность предлагаемой технологии.

Таблица 4.4 – Содержание аммонийного азота в отработанных растворах на отдельных стадиях производства

Стадия обработки	Содержание аммонийного азота, г/дм^3, при обеззоливании препаратами	
	Карбамид фосфатное соединение ~ 2,0 %	$(NH_4)_2SO_4$ 2,5 %
Золение	0,12	0,10
Обеззоливание	0,56	2,58
Мягчение	0,45	2,57
Промывка	0,11	0,56
Всего	1,12	5,71

Как следует из представленных данных, использование карбамид фосфатные соединения при обеззоливании позволяет значительно снизить загрязненность сточных вод аммонийным азотом. Оптимальный расход карбамид фосфатного соединения для обеззоливания голья традиционного метода золения зависит от используемого химического материала. Основными преимуществами метода обеззоливания с использованием карбамид фосфатных соединений являются:

- существенное снижение загрязненности сточных вод;
- уменьшение содержания кальция в голье (по сравнению с использованием сульфата аммония в равных количествах);
- равномерное обеззоливание голья по слоям;
- уменьшение затрат на обработку сточных вод.

Относительно опасений, связанных с наличием в карбамид фосфатные соединения фосфорсодержащих групп, следует привести данные по гигиеническому обоснованию использования осадков сточных вод [95]. Установлено, что осадки сточных вод кожевенной промышленности, представляющие собой известково-фосфорсодержащие органо-минеральные удобрения, не могут оказывать ингибирующее действие на процессы самоочищения различных типов почв и ухудшение качества грунтовых вод. Метод апробирован на кожевенных предприятиях РФ и Турции.

Процесс пикелевания, как правило, представляет собой обработку голья смесью кислот в присутствии хлорида натрия, при этом, как отмечалось выше, снижение хлоридов в стоках является актуальной задачей.

Предлагается замена хлорида натрия на ароматические сульфокислоты для снижения загрязненности сточных вод сульфатами и хлоридами и улучшения выбираемости соединений хрома при дублении [89]. В экологическом плане нагрузка этих соединений на сточные воды не возрастает, хотя значение ХПК увеличивается. Следует обратить внимание на возможность изменения тона окраски при последующем крашении, что потребует соответствующих изменений в методике крашения. Расходы на химические материалы при этом сравнимы с традиционной технологией, в которой ис-

пользуют муравьиную кислоту. Основным преимуществом предлагаемой технологии является снижение содержания хлоридов в сточных водах.

Разработаны кисломолочные составы, состоящие из комбинированной сыворотки и кисломолочных композиций, обладающие ферментативной активностью, а также свойствами биоПАВ и рекомендованные к использованию в процессе пикелевания. Обработка продуктов растворения коллагена кисломолочными составами приводит к образованию свободных карбоксильных групп и исчезновению аминных и фенольных групп белка, что свидетельствует о разрыве связей в коллагене нативного характера [96]. Основным преимуществом предлагаемой технологии является исключение водопотребления и, как следствие, отсутствие стоков.

Беспикельное дубление привлекает технологов тем, что при использовании данного метода отпадает необходимость применения солей, кислот и карбоната натрия для регулирования основности хромового дубителя. Сущность таких обработок заключается в снижении реакционной способности активных групп коллагена для обеспечения равномерной диффузии солей хрома в дерму с последующим дублением солями хрома. К соединениям, способным к такому воздействию, могут быть отнесены кислоты, не вызывающие набухания голья (ароматические сульфокислоты, хромовая кислота и др.), альдегиды, дициандиамидная смола, полифосфаты, катионный эмульгатор, алюмоциркониевый дубитель, неионогенные ПАВ и др. Протекание беспикельного дубления зависит от состава дубящих соединений хрома, в частности от их основности, степени маскирования, природы координированного лиганда. В качестве маскирующих соединений рекомендуется применять соли моно- и дикарбоновых кислот, оксикислот и полифосфатов.

Существует технология беспикельного дубления с применением карбамид фосфатных соединений [97]. Эффективность технологии в отношении сточных вод представлена в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Характеристика сточных вод при беспикельном дублении

Содержание в отработанной жидкости, г/дм^3	Технология с применением карбамид фосфатных соединений	Традиционная технология
Аммонийного азота	1,0	6,3
Оксида хрома	1,7	12,0
Хлоридов	1,1	18,8
Сульфатов	13,3	25,0

Процесс дубления представляет собой обработку коллагена дубящими компонентами. Все дубящие вещества можно разделить на органические и минеральные. В настоящее время 80% всех вырабатываемых в мире кож изготавливается с применением хромового дубления, это объясняется высоким качеством получаемого полуфабриката. Однако применение данного вида дубления вызывает необходимость решения проблем по снижению соединений хрома в отработанных растворах и утилизации хромсодержащих отходов. Достичь снижения содержания соединений хрома в отработанных растворах возможно путем интенсификации процесса хромового дубления, а также путем замены дубящего вещества.

Как уже отмечалось выше, на рынке материалов для кожевенной промышленности активно работают отечественные и зарубежные компании. Они предлагают большой ассортимент дубящих веществ различной природы: алюминиевые, титановые, циркониевые дубители, хромсодержащие дубители, растительные дубители, дубящие композиции на основе альдегидов и т. д. [98, 79, 81]. Выбор метода дубления зависит от назначения кож, а вот марку дубителя выбирает непосредственно производитель.

Не прекращаются исследования ученых, направленные на поиск новых материалов и технологий, позволяющих сократить количество соединений хрома в дублении или полностью их исключить. Актуальным направлением является разработка бесхромовых методов дубления. К данным методам также можно отнести все виды дубления с использованием органических дубителей (таниды, альдегиды, жиры), а также некоторые минеральные (алюминий, титан, цирконий).

Значительный объем исследований посвящен методам дубления с высокой степенью использования соединений хрома.

Так, по литературным данным [99] предлагается методика дубления кож дубителем, позволяющая получать качественные кожи при расходе дубителя 8,5% от массы голья и степени отработки дубящего раствора более 85%.

Разработаны хромсберегающие технологии дубления кож для верха обуви с применением синтезированного дубителя СХД МГУДТ. Применение данных технологий позволяет: интенсифицировать процесс хромового дубления, сократить расход хрома (III) до 30%, уменьшить содержание соединений хрома в отработанном растворе до 2 г/дм^3. Расчет экономической эффективности процесса дубления показал, что использование предлагаемых технологий позволяет получить прибыль от 853 тыс. до 901 тыс. руб. при выпуске 100 тыс. м^2 кож в год и сократить расходы на защиту окружающей среды по статье «химические вещества» примерно на 25% [100].

Разработана технология проведения хромового дубления с применением циклических карбонатов и продуктов на их основе, позволяющая значительно сократить расход хромового дубителя (до 25%) при сохранении высоких физико-механических и эксплуатационных характеристик полуфабриката. Экономический эффект от применения данной технологии может составить 3,3 млн рублей в год [101].

С целью снижения расхода хромового дубителя возможно проведение предварительной обработки голья перед дублением такими соединениями, как соли алюминия, синтаны, соли титана [81]. Применение данной технологии может сократить расход дубящих соединений хрома с 8 до 5% от массы голья. Однако некоторые из применяемых для предварительной обработки веществ с точки зрения экологии являются более опасными, чем хром. Предварительное дубление увеличивает длительность технологического цикла, увеличиваются затраты на дополнительные химические материалы [78]. При этом затраты при использовании для предварительной обработки голья перед дублением глутарового альдегида возрастают на 20% по сравнению с процессом хромового дубления [102].

Повысить ресурсоэффективность дубильных процессов позволяет использование фильтратов в процессах промывки и пикелевания. Количество циклов повторного использования отработанных растворов может доходить до 10. В этом случае сброс соединений хрома в сточные воды может быть уменьшен в 2 раза [89].

С целью интенсификации процесса хромового дубления и исключения образования стоков показана возможность выполнения процесса в дисперсных системах типа

«газ-жидкость». Полное проникание солей хрома по толщине дермы наблюдается уже через 1 ч от начала процесса. Расход пенообразующей композиции для получения достаточного объема пены составляет 30–50% от массы голья. Устойчивость пены должна быть не менее 40–50 мин [103].

Наряду с традиционными методами интенсификации хромового дубления существует ряд направлений, не связанных с использованием дополнительных химических реагентов, например, использование воздействия высокочастотной неравновесной низкотемпературной плазмы [104].

4.2.3 Технологии, направленные на улучшение экологичности и ресурсоэффективности красильно-жировальных процессов и операций

Красильно-жировальные процессы, как правило, включают процессы нейтрализации, додубливания, крашения, жирования и наполнения. Для снижения экологической нагрузки технология должна быть направлена на максимальное выбирание додубливателей, красителей и прочих опасных веществ из растворов, что достигается за счет использования вспомогательных материалов, высоких температур и сниженного жидкостного коэффициента (ЖК). Кроме того, снижение расхода красителей актуально с экономической точки зрения, так как красители являются одними из самых дорогостоящих химических материалов [89].

Фирмы – производители химических материалов активно разрабатывают и производят широкий ассортимент красителей для кожи, жирующих веществ, додубливателей, наполнителей и вспомогательных материалов, направленных на улучшение качества и экологичности красильно-жировальных процессов [105, 79, 81, 83].

Одним из направлений совершенствования красильно-жировальных процессов является использование синтезированных материалов. Так, в работе [106] предложены олигомеры на основе фуразана и карбамида, модифицированные как алифатическими незамещенными, так и фторсодержащими спиртами, применяемые в процессе наполнения и позволяющие исключить процесс додубливания соединениями хрома, повысить величину полезной площади и прочность кожи. Годовой экономический эффект по предложенной технологии производства шлифованных кож составляет 2,126 млн руб., при производстве нешлифованных кож – 1,786 млн руб. при мощности 216 тыс. шт./год.

Особое внимание уделяется совмещенному проведению жидкостных процессов, позволяющих существенно снизить объем сточных вод. Разработаны совмещенные технологические процессы выполнения красильно-жировальных процессов в дисперсных системах типа «жидкость–жидкость». Особенностью совмещенных процессов в дисперсных системах является полное поглощение рабочих составов полуфабрикатом и улучшение качества кож. Кроме того, наблюдается снижение расхода дубящих соединений хрома на 34%, потерь соединений хрома на 70–80%, объема водопотребления в 3 раза, увеличение выхода кож по площади на 5–10%. Экономический эффект от внедрения технологии составит 534169,6 руб. на 100 м^2 кож [107].

Альтернативой традиционным методам производства кож является использование высокочастотной неравновесной низкотемпературной плазмы, которое благодаря электрофизическому воздействию на структуру натуральных материалов позволяет без дополнительного применения химических материалов комплексно улучшить технологические и эксплуатационные свойства натуральных кож и при этом сократить рас-

ход дорогостоящих химических материалов. Экономическая эффективность от внедрения плазменной обработки в технологии жидкостной отделки кожевенных материалов из шкур КРС, овчины и свиного сырья составила 4,5 млн руб. в год [108].

Также повысить ресурсоэффективность красильно-жировальных процессов могут использование оборотного водоснабжения, установка систем автоматизации и замена оборудования (использование пластиковых барабанов) [109].

4.2.4 Технологии, направленные на улучшение экологичности и ресурсоэффективности отделочных процессов и операций

В последние годы наметилась тенденция к снижению выбросов органических растворителей в окружающую среду. Наибольшее количество выбросов данного вида формируется на этапе покрывного крашения кож. В этой связи можно выделить несколько направлений, позволяющих уменьшить объемы выбросов на данном технологическом этапе производства кож, например, за счет использования водоэмульсионной отделки [79, 110, 111], а также улучшения методов распыления и внедрения валичных методов нанесения покрывных композиций [112]. Технология покрывного крашения без распыления позволит улучшить экологичность отделочных процессов и операций [113].

Минимальное количество отходов и меньшее загрязнение воздуха растворителями обеспечивает валичное нанесение покрытий. По предлагаемой технологии покрытие наносится с помощью валов различной конструкции. При этом необходимо тщательно регулировать скорость транспортирования кожи и вязкость наносимой композиции, а также осуществлять своевременную очистку валов. Валичным методом можно обрабатывать тонкие кожи. Можно наносить на поверхность кожи масло, воск. Сушку можно производить в тех же камерах, которыми оснащены распылительные агрегаты. Стоимость валичной машины с шириной рабочего прохода 3000 мм, оборудованной питателем и тремя валами, составляет приблизительно 175 тыс. евро [89].

Одним из направлений совершенствования этого метода является использование пистолетов-распылителей низкого давления, которые позволяют распылять большее количество смеси. В этом случае обратный «отскок» воздушной смеси значительно меньше по сравнению с обычным распылением.

Второе направление – это безвоздушное распыление, то есть на кожу распыляется сама композиция, находящаяся под давлением. В основном этот метод используется для нанесения заключительных покрытий. У данной технологии есть два основных достоинства: практически полное отсутствие аэрозоли в воздушной среде и очень высокая производительность окрасочных работ по сравнению с воздушным и комбинированным распылением (пневматическим краскопультом).

Третьим направлением можно считать автоматизированное распыление, при котором специальные контролирующие системы определяют область и время работы распылительных головок. Перечисленные системы позволяют на 70–75% повысить эффективность использования покрывных композиций. Снижается загрязнение воздушной среды органическими растворителями. Стоимость новой распылительной машины составляет 200 тыс.–500 тыс. евро [89]. В распылительных камерах образуется аэрозоль, поэтому очистка должна производиться «мокрым» способом при помощи гидрофильтров.

Водоэмульсионные композиции значительно перспективнее покрытий на основе органических растворителей, поскольку в меньшей степени загрязняют окружающую среду. Для сохранения прочностных характеристик покрытий в водоэмульсионные композиции необходимо вводить сшивающие реагенты, при этом некоторые из них являются токсичными веществами. При сушке водоэмульсионных композиций потребуются более высокие затраты на процесс сушки [89].

Следует отметить, что в настоящее время весьма востребованной является анилиновая отделка, которая характеризуется хорошей воздухопроницаемостью. Иногда кожа анилинового крашения проходит дополнительную обработку (воском, маслами и т. д.) с целью придания ей водостойкости [114].

Также существует технология покрывного крашения кожевенных материалов с применением высокочастотной неравновесной низкотемпературной плазмы, позволяющая значительно повысить качество покрывного крашения и уменьшить расход покрывных композиций. Суммарный экономический эффект от внедрения плазменной обработки в технологии отделки кожевенных материалов составляет 12 млн руб. в год при производительности 1 млн кв. дм (120 тыс. руб. на 100 м^2 кож) [115].

4.2.5 Технологии, обеспечивающие уменьшение расхода воды

В целях сокращения потребления воды следует принять во внимание следующий принцип: по возможности на всех стадиях производства вместо обработок на проточной воде использовать периодические процессы, контролировать расход воды с помощью измерительных приборов. Ниже приведены рекомендуемые нормы расходования воды при переработке шкур крупного рогатого скота (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Нормативы потребления воды по НДТ при переработке шкур КРС

Стадия обработки	Расход воды, м^3/т
Отмочно-зольные и преддубильно-дубильные процессы	13–18
Красильно-жировальные процессы и отделка	6–10
Всего	19–28

Система рекуперации зольного стока позволяет использовать воду с одного из процессов начальной обработки повторно (до 7 раз) [109]. Это сокращает общее использование воды на предприятии более чем на 5% и снижает нагрузку на очистные сооружения, так как в рекуперацию будут попадать стоки с самым большим содержанием химических веществ. Также это приведет к снижению расхода химических материалов и снижению образования сероводорода и аммиака [116].

4.2.6 Технологии очистки сточных вод

Технология очистки сточных вод включает в себя следующие стадии:
- механическая очистка;
- физико-химическая очистка;
- биологическая очистка.

Эти процессы могут быть реализованы в различных комбинациях как на предприятии, так и в обслуживающих организациях (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Описание технологий очистки сточных вод

Технологии	Описание	Использование
Механическая очистка	Удаление грубых частиц, жировых веществ, осаждение	Непосредственно на предприятии
Физико-химическая очистка	Удаление сульфидов, снижение ХПК, удаление взвешенных веществ. Осаждение хрома при повышении pH до 8 или выше с использованием щелочных реагентов (гидроксид кальция, оксид магния, карбонат натрия, гидроксид натрия, алюминат натрия)	Непосредственно на предприятии
Биологическая очистка	Аэробная биологическая очистка с использованием аэрации. Удаление взвешенных веществ осаждением и флотацией	Непосредственно на предприятии
Биологическая очистка от азотистых соединений	Нитрификация аммонийных соединений до нитратов и последующее их удаление	Рекомендуется для предприятий, сбрасывающих воду в открытые водоемы. Требуется наличие соответствующих площадей

При высоком содержании сульфидов в сточных водах и значениях pH меньше 9,5 возможно образование сероводорода. Чтобы избежать эмиссии сероводорода в окружающую среду, необходимо обработать стоки биологическим методом или химическим способом с использованием в качестве катализатора сульфата марганца. Такая обработка должна осуществляться в герметичных условиях с использованием вытяжной вентиляции через фильтровальные устройства. В качестве реагентов используются перекись водорода или гипохлорит натрия. Такая обработка позволяет сократить эмиссию сероводорода в окружающую среду, избежать появления неприятных запахов на территории предприятия.

Окисление сульфидсодержащих стоков необходимо проводить до смешивания с другими стоками в закрытом резервуаре с улавливанием газов в скруббере.

Использование современного эжекционного и смесительного оборудования для систем очистки промышленных сточных вод на кожевенных предприятиях позволит проводить их эффективную очистку.

Предложен метод регенерации отработанных дубильных растворов при помощи фотохимической деструкции органических загрязнений с использованием в качестве окислителя пероксида водорода в заводских условиях. За 60–120 минут УФ обработки при мощности облучения 13 Вт/дм^3 и введении 50–70% пероксида водорода от стехиометрической нормы на деструкцию органических примесей (по величине ХПК отработанного раствора) обеспечивается достижение остаточной величины ХПК на уровне 300–500 мг 0_2/дм^3, что допустимо для организации возврата отработанных растворов без осаждения хромовых соединений на стадию дубления. Такой метод позволяет упростить и интенсифицировать процесс регенерации дубителя и резко сократить

сброс соединений хрома в окружающую среду. Для рассмотренной технологии характерны простота технологического оформления, компактность оборудования, ликвидация части сброса органических загрязнений в сточные воды и в виде твердых отходов, что не учитывалось в представленном анализе. Деструкция органических загрязнений отработанных дубильных растворов приводит к возможности отказа от сложного и малоэффективного фильтр-прессового оборудования для обезвоживания осадков, уменьшению потребления свежей воды и сокращению объемов сточных вод [117].

Технология осаждения хрома из отработанных растворов предусматривает обезвоживание осадка и повторное растворение с использованием серной кислоты. Внедрение этой технологии требует тщательного аналитического контроля и соответствующего оборудования, в том числе емкости для сбора отработанных растворов, емкости для осаждения солей хрома, фильтр-пресса или центрифуги для обезвоживания осадка, емкости для повторного растворения гидроксида хрома концентрированной серной кислотой. Кроме того, необходимо наличие специальных химических реагентов для осаждения жиров и других материалов, содержащихся в отработанных растворах. Схема выделения гидроокиси хрома из отработанных хромсодержащих растворов и его повторного использования представлена на рисунке 4.1.

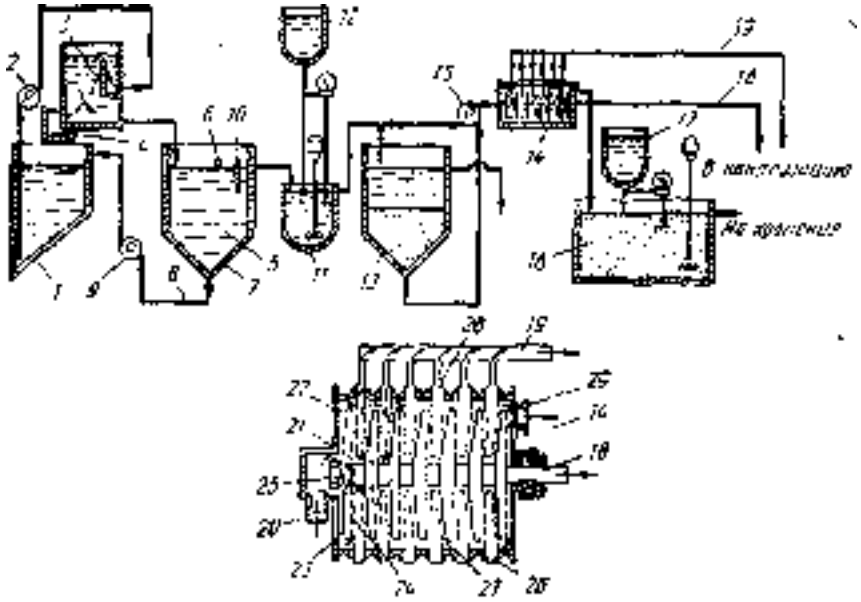

Рисунок 4.1 – Схема непрерывного процесса выделения гидроокиси хрома из отработанных хромсодержащих дубильных жидкостей и его повторного использования для дубления

Прозрачный хромсодержащий раствор из средней части резервуара 5, проходя под отражателем 10, поступает в смеситель 11, в который из резервуара 12 подается каустическая сода или какой-либо другой щелочной раствор для того, чтобы поддерживать величину pH в резервуаре 11, равной 8,0–9,5. Если концентрация осажденного гидроксида хрома достаточно высока, то отстаивание в осветлителе 13 можно не проводить; в этом случае смесь непосредственно поступает на фильтр 14 для непрерывной фильтрации под давлением. Если же суспензия гидроксида хрома достаточно разбавлена, то перед фильтрованием ее направляют в отстойник 13, где осадок собирается в конической нижней части.

Одновременно чистый раствор, находящийся над осадком, декантируют из отстойника на определенной высоте, уменьшая таким образом до минимума объем суспензии гидроксида хрома, которую необходимо фильтровать. Суспензию перекачивают под давлением насосом 15 на непрерывную фильтрацию на фильтре 14, где поддерживается постоянная толщина слоя осадка и происходит концентрирование гидроксида хрома до заранее определенной концентрации. При достижении этой желаемой концентрации (14–15%) пасту гидроксида хрома направляют в резервуар 16, куда из емкости 17 подается для смешения серная кислота, до тех пор, пока не будет достигнута требуемая основность и произойдет растворение осадка. Прозрачный фильтрат с фильтра 14 по линиям 18 и 19 направляется в сток; суммарное содержание хрома в нем составляет менее 2 ppm. В нижней части рисунка 4.1 проиллюстрирована работа фильтра 14. Этот многосегментный фильтр для непрерывного фильтрования под давлением имеет входное отверстие 20, ведущее в корпус 21. Внутри корпуса размещены вращающиеся фильтровальные пластины 22, состоящие из металлического диска 23, прилегающего к фильтрующей поверхности 24. Жидкость проходит через фильтр 24 и выводится через коллекторную трубу 25. Стационарные пластины 26 закреплены внутри корпуса и состоят из круглых полых каркасов с фильтровальными поверхностями 27, через которые проходит фильтрат, вытекающий далее через коллекторную линию 28. По линиям 18 и 19 фильтрат отводится в сток. Осадок, образующийся при фильтровании, выбрасывается по линии 29, на которой имеется пневматический клапан, срабатывающий, когда давление достигает определенного уровня [118].

Полученный раствор сульфата хрома может заменить до 30% потребности в дубителе. При этом достигается снижение загрязнения стоков соединениями хрома. Использование регенерированного хрома может привести к незначительному изменению цвета хромированного полуфабриката. Внедрение этой технологии требует значительных капитальных затрат [89]. Метод может быть реализован непосредственно в дубильном цехе или на территории очистных сооружений.

Дополнительная очистка стоков предполагает удаление взвешенных частиц осаждением, обезвоживанием образующегося осадка и вторичную флотацию. Для удаления взвешенных твердых частиц используются (вертикальные) отстойники или флотация. Отделение активного ила от очищенного стока обычно осуществляется путем осаждения. Шлам от первичной седиментации содержит 3–5% твердых веществ и может перекачиваться насосом.

Обезвоживание часто практикуется для уменьшения объема осадка. Шлам может быть обезвожен с помощью фильтр-прессов, ленточных прессов, центрифуг и при термообработке. Фильтрующие прессы способны обезвоживать шлам до влажности 60%, в то время как с использованием ленточных прессов влажность осадка составляет 75–80%. Центрифуги обеспечивают влажность шлама в пределах 60–70%. Термическая обработка позволяет высушить осадок до влажности 10%. Обезвоживание осадка позволяет уменьшить его объем приблизительно в 20 раз. Осадок после обезвоживания можно сжигать, получая дополнительную тепловую энергию.

Основными преимуществами для окружающей среды от использования этих технологий очистки являются снижение содержания взвешенных веществ в сточных водах и сокращение объема шлама при его утилизации [119-120].

4.2.7 Технологии, направленные на устранение выбросов в атмосферу

Снизить уровень выбросов загрязняющих веществ в атмосферу позволит применение пылегазоулавливающих установок: скрубберов-абсорберов, мокрых пылеуловителей, гидрофильтров [109]. Технологии представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Технологии, направленные на устранение выбросов в атмосферу

Выброс	Этап производства	Меры устранения	Примечание
Аммиак и сероводород	Отмочно-зольные и преддубильно-дубильные процессы	Биофильтрация (для аммиака – кислотные растворы, для сероводорода – щелочные растворы)	Затраты на энергетику и очистку стоков от скрубберов
Орган. растворители	Отделочные операции	Мокрая очистка (удаляет до 50% растворителей)	Наиболее эффективна против пыли и аэрозолей
		Активированный уголь (при постоянной концентрации растворителя)	Необходима утилизация абсорбента
		Биофильтры	Устраняют запахи и окисляют органические вещества
		Сжигание (каталитическое или термическое)	Надежный, но дорогостоящий метод
Пыль и другие твердые частицы	Преимущественно отделочные операции	Циклоны	Обеспечивают высокоэффективный сбор более крупных частиц и характеризуются относительно низкими капитальными и эксплуатационными расходами. Циклоны также могут использоваться в комбинации с рукавными фильтрами и скрубберами
		Скрубберы	Имеют различный тип исполнения
		Рукавные фильтры	Решающее значение имеет фильтровальный материал. Фильтры должны быть снабжены устройством для удаления пыли из фильтровального материала

4.2.8 Технологии, направленные на снижение расхода энергии, шума и вибрации

Шум и вибрация – неотъемлемые побочные эффекты промышленного производства. Шумовой и вибрационный эффект связан с реализацией технологических процессов, использованием тяжеловесного транспорта и оборудования, несвоевременным проведением ремонта производственных фондов. В рамках реализации мероприятий по охране труда предприятия обязаны снижать производственный шум и вибрации до регламентированных норм.

Серьезную опасность представляет воздействие на человека общей и комбинированной вибрации в частотном диапазоне 4–30 Гц. Другое опасное последствие воздействия низкочастотной вибрации – это возможное разрушение соединений трубопроводов и аппаратов, результатом которого может стать серьезная экологическая авария. Широкое применение получили методы снижения шума на пути его распространения посредством установки звукоизолирующих и звукопоглощающих преград в виде экранов, перегородок, кожухов, кабин, облицовки стен, потолков, использования глушителей и др.

Расход энергии в жидкостных процессах кожевенного производства может быть снижен за счет работы при низких ЖК вследствие меньших затрат на нагрев технологической воды. Однако существует предельное минимальное значение ЖК, их применение требует использования современного оборудования. Кроме того, следует отметить, что низкий ЖК может вызывать ухудшение качества продукции.

В целом снизить расход энергии, шума и вибраций позволят модернизация производства и использование современного оборудования.

В таблице 4.9 приведены данные по рекомендуемому потреблению энергии в производстве кож из шкур КРС и овчины, за исключением затрат энергии на работу очистных сооружений [113].

Таблица 4.9 – Рекомендованное НДТ потребление энергии

Этапы обработки	Удельный расход потребляемой энергии в расчете на единицу сырья, ГДж/т
От сырья до дубленого полуфабриката из шкур КРС	3
От сырья до готовой кожи из шкур КРС	14
При выработке кож из овчины	6

4.2.9 Технологии, направленные на снижение отходов

Отходы, образующиеся на стадии отмочно-зольных процессов, в меньшей степени загрязнены вредными химическими веществами, поэтому могут быть использованы в качестве сырья для получения целевых продуктов, что позволит обеспечить, наряду с экологическими преимуществами, определенную экономическую эффективность. Утилизация органических отходов на специализированных полигонах становится все более затратной. Альтернативой утилизации является компостирование. Однако не все отходы кожевенного завода пригодны для компостирования, а некоторые нуж-

даются в предварительной подготовке. Коллагенсодержащие отходы можно использовать в различных отраслях промышленности: пищевой, косметической, фармацевтической, текстильной, при производстве искусственной кожи, резинотехнических изделий, в сельском хозяйстве.

Утилизация шерсти. Варианты утилизации и повторного использования кератинсодержащих отходов следующие:

- приготовление гидролизатов и их применение в процессах наполнения додубливания;
- переработка на удобрения;
- получение биогаза при анаэробной обработке.

Овечья шерсть может быть использована в текстильной промышленности. Повторное использование или рециркуляция кератинсодержащих отходов позволяет сократить затраты на их утилизацию [121].

Утилизация обрези. Обзор методов утилизации сырьевой, гольевой обрези и краевых участков полуфабриката и готовой кожи приведен в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Варианты использования обрези

Возможные варианты	Сырьевая обрезь	Гольевая обрезь	Обрезь полуфабриката и готовой кожи
Получение дополнительной продукции		Производство коллагенсодержащих материалов	Использование в декоративной отделке и художественном творчестве
Использование после предварительной обработки	Производство мездрового клея	Производство технического желатина и жира, белковых гидролизатов, мездрового клея	Производство волокнистых материалов и белковых гидролизатов
Другие возможности	Производство биогаза при анаэробной обработке	Производство биогаза при анаэробной обработке	Производство биогаза при анаэробной обработке

Утилизация жиров и масел. Жиры и масла могут быть выделены из отходов кожевенного производства или из отработанных растворов после обезжиривания и жирования. Натуральные жиры улавливаются в специальных жировых ловушках. Жиры также можно удалять в процессе анаэробной обработки стоков [122].

4.3 Анализ представленных технологий

В таблице 4.11. приведены ключевые показатели НДТ. Следует отметить, что в связи с ограниченным объемом информации анализ НДТ в ряде случаев осуществлялся на основании справочных данных.

Таблица 4.11 – Анализ НДТ

1 Технология	2 Описание	3 Экономические показатели	4 Преимущества	5 Недостатки
Предварительное обессоливание сырья	4.2.1	Стоимость барабанов для предварительного обессоливания сырья невелика. Обычно эти барабаны монтируются на площадке в сырьевом цехе. Увеличение затрат возможно за счет утилизации соли	Уменьшение содержания соли в сточных водах	Использование соли в технологических процессах проблематично из-за наличия в ней бактерий и органических загрязнений. Утилизация ее на полигонах требует больших затрат
Замена ПАВ на основе октил- и нонилфенольных этоксилатов	4.2.1	Технология может быть реализована на новых и существующих заводах. Стоимость внедрения будет зависеть от конкретных условий производства	Улучшение экологичности производства	Расход может быть выше, что вызовет увеличение затрат на химические материалы
Технология с сокращенным расходом извести и сульфида натрия	4.2.1	Технология может быть реализована на новых и существующих заводах. Стоимость внедрения будет зависеть от конкретных условий производства. Экономический эффект получают за счет снижения затрат на очистку сточных вод, повышения сортности и выхода кож	Снижение расхода сульфида натрия и уменьшение содержания сульфидов в стоках	Применение ферментных препаратов может привести к повреждению лицевой поверхности голья; для исключения этого необходимо предусмотреть дополнительную промывку для их инактивации
Технология кислой отмоки	4.2.1	Технология может быть реализована на новых и существующих заводах. Стоимость внедрения будет зависеть от конкретных условий производства и затрат на приобретение пластиковых барабанов. Экономический эффект получают за счет снижения затрат на очистку сточных вод	Не требует биоцидов. Исключение возможности выделения сероводорода в отмочно-зольном цехе, сокращение продолжительности процесса	Необходима закупка дополнительного оборудования (пластиковые барабаны)

Продолжение таблицы 4.11

1 Технология	2 Описание	3 Экономические показатели	4 Преимущества	5 Недостатки
Снижение выделения сероводорода за счет применения органических тиосоединений	4.2.1	Технология может быть реализована на новых и существующих заводах. Стоимость внедрения будет зависеть от конкретных условий производства. Экономический эффект получают за счет снижения затрат на очистку сточных вод	Предотвращение эмиссии сероводорода из сточных вод	Органические тиосоединения являются более дорогими, чем сульфиды
Золение с сохранением шерсти	4.2.1	Капиталовложения для закупки и монтажа барабана для улавливания шерсти составят 100 000–130 000 евро, при модификации имеющегося оборудования – 5000–10 000 евро. Эффект от внедрения, экономия затрат на очистку сточных вод и дополнительная прибыль от реализации шерсти	Получение неповрежденного волоса, пригодного для дальнейшей промышленной переработки, значительное сокращение объема сточных вод и снижение содержание в них загрязняющих веществ	С большей степенью вероятности может быть реализована овечья или козья шерсть
Золение с применением иммобилизованных ферментов	4.2.2	Значительные инвестиции не потребуются. Эффект от сокращения затрат на очистку сточных вод. Экономический эффект получают за счет увеличения выхода кож по площади, сохранения волоса, многократного использования химических веществ и снижения платы за сброс менее загрязненных сточных вод	Интенсификация процесса, сокращение объема сточных вод и снижение их загрязненности, сохранение волоса, пригодного для дальнейшей переработки	
Использование электроактивированных растворов для безреагентной обработки кожевенного сырья	4.2.1	Капиталовложения для закупки и монтажа установок электролиза воды в промышленных масштабах	Интенсификация процесса, отсутствие химических реагентов	Требуется дополнительное оборудование

Продолжение таблицы 4.11

1 Технология	2 Описание	3 Экономические показатели	4 Преимущества	5 Недостатки
Мездрение в сырье	4.2.1	Капиталовложения на приобретение мездрильной машины составят 130 000 евро. Экономия может быть достигнута за счет сокращения расхода химических материалов и реализации или переработки мездры на более дорогостоящие продукты	Упрощение технологии переработки мездры, т. к. она не содержит извести и сульфидов	При мездрении сырья имеют место значительные повреждения шкуры, что отрицательно сказывается на выходе готовых кож по площади, кроме того, выход мездры меньше, чем в случае мездрения голья
Двоение голья	4.2.1	Капиталовложения на установку двоильно-ленточной машины составляют примерно 140 000 евро. Экономический эффект достигается за счет снижения расходов на химматериалы при дублении, а также от реализации недубленых отходов (обрези и спилка)	Увеличение выхода кож по площади, сокращение длительности преддубильно-дубильных процессов, расширение возможности переработки спилка, снижение объема хромсодержащих отходов	Большая трудоемкость операции и неравномерность толщины лицевого спилка
Замена сульфата аммония на углекислый газ	4.2.2	Расходы на углекислый газ выше, чем при обычной технологии. Инвестиции составят порядка 100 000 евро при мощности предприятия 20–30 т сырья в сутки	Уменьшение содержания аммонийного азота и ХПК в сточных водах	Увеличение длительности процесса и затрат на оборудование. В некоторых случаях в готовых кожах отмечалась повышенная жесткость
Замена сульфата аммония органическими кислотами	4.2.2	Значительные инвестиции не потребуются	Уменьшение содержания аммонийного азота в сточных водах	Органические кислоты значительно дороже сульфата аммония, и происходит увеличение значения ХПК в стоках. Появляется необходимость дополнительной отмоки

Продолжение таблицы 4.11

1 Технология	2 Описание	3 Экономические показатели	4 Преимущества	5 Недостатки
Замена хлорида натрия на ароматические сульфокислоты при пикелевании	4.2.2	Технология может быть реализована на новых и существующих заводах. Стоимость внедрения будет зависеть от конкретных условий производства. Расходы на химические материалы при этом сравнимы с традиционной технологией, в которой используют муравьиную кислоту	Снижение загрязненности сточных вод сульфатами и хлоридами и улучшение выбираемости соединений хрома при дублении	Возможность изменения тона окраски при последующем крашении, что потребует соответствующих изменений в методике крашения
Пикелевание кисломолочными составами с ферментативной активностью	4.2.2	Значительные инвестиции не потребуются. Эффект от сокращения затрат на очистку сточных вод	Исключение водопотребления	Требуется дополнительное оборудование для нанесения составов
Беспикельное дубление	4.2.2	Значительные инвестиции не потребуются. Эффект от сокращения затрат на очистку сточных вод	Отпадает необходимость применения солей, кислот и карбоната натрия, существенное снижение в сточных водах аммонийного азота, оксида хрома, хлоридов и сульфатов	
Бесхромовое дубление	4.2.2	Значительные инвестиции не потребуются. Эффект от сокращения затрат на очистку сточных вод	Отсутствие соединений хрома в отработанных растворах	
Хромовое дубление с высокой степенью отработки дубителя	4.2.2	Значительные инвестиции не потребуются. Эффект от сокращения затрат на очистку сточных вод	Интенсификация хромового дубления, снижение содержания соединений хрома в отработанных растворах	Использование дополнительных химических веществ

Продолжение таблицы 4.11

1 Технология	2 Описание	3 Экономические показатели	4 Преимущества	5 Недостатки
Хромовое дубление в дисперсных системах типа «газ-жидкость»	4.2.2	Значительные инвестиции не потребуются. Эффект от сокращения затрат на очистку сточных вод	Интенсификация процесса хромового дубления и исключение образования стоков	Требуется дополнительное оборудование для нанесения составов. Устойчивость пены должна быть не менее 40–50 мин
Применение олигомеров в процессе наполнения	4.2.3	Значительные инвестиции не потребуются. Эффект от сокращения затрат на очистку сточных вод	Исключение додубливания хромом, повышение величины полезной площади и прочности кожи.	
Красильно-жировальные процессы в дисперсных системах типа «жидкость-жидкость»	4.2.3	Значительные инвестиции не потребуются. Эффект от сокращения затрат на очистку сточных вод.	Отсутствие стоков, снижение расхода и потерь дубящих соединений хрома, уменьшение объема потребления, увеличение выхода кож по площади	Требуется дополнительное оборудование для нанесения составов
Использование валичных машин	4.2.3	Стоимость валичной машины ориентировочно составляет 175 000 евро. Эффект от внедрения за счет экономии химических материалов	Эффективное расходование покрывных композиций, минимальное количество отходов и меньшее загрязнение воздуха растворителями	Не применимы при выработке кож с анилиновой отделкой
Совершенствование метода нанесения покрытия распылением (безвоздушный, автоматизированный)	4.2.3	Капиталовложения составляют от 200 000 до 500 000 евро. Эффект от внедрения за счет экономии химических материалов	Повышение эффективности использования покрывных композиций. Снижение загрязнения воздушной среды органическими растворителями	Может образовываться аэрозоль

Продолжение таблицы 4.11

1 Технология	2 Описание	3 Экономические показатели	4 Преимущества	5 Недостатки
Использование неравновесной низкотемпературной плазмы в процессах производства кожи	4.2.2, 4.2.3, 4.2.4	Капиталовложения в приобретение плазменной установки	Сокращение расхода химических материалов, уменьшение затрат на очистку сточных вод и комплексное улучшение свойств натуральных кож	Требует капитальных затрат
Снижение потребления воды	4.2.5	Инвестиции, требуемые для внедрения автоматизированной системы контроля расхода и подготовки воды на технологические нужды, составляют ориентировочно 10 000 евро на 5–8 барабанов	Снижение количества стоков	Требует значительных затрат
Повторное использование растворов	4.2.5	Требуются капиталовложения для установки резервуаров для хранения отработанных растворов и необходимых для перекачивания трубопроводов, насосов, а также обеспечение электроэнергией и КИП	Уменьшение сброса соединений хрома в сточные воды в 2 раза	Требует значительных капитальных затрат и тщательного аналитического контроля
Регенерация дубящих соединений хрома	4.2.6	Необходимы капиталовложения для установки для дополнительного оборудования	Снижение загрязнения стоков соединениями хрома, за счет замены до 30% потребности в дубителе полученным раствором	Требует значительных капитальных затрат, соответствующего оборудования и тщательного аналитического контроля
Механическая очистка сточных вод	4.2.6	Капитальные затраты в зависимости от объема производственных стоков	Снижение ХПК на 30% и уменьшение количества общего осадка	Требует капитальных затрат

Продолжение таблицы 4.11

1 Технология	2 Описание	3 Экономические показатели	4 Преимущества	5 Недостатки
Биологическая очистка	4.2.6	Процесс очистки с использованием активного ила включает капитальные затраты и эксплуатационные затраты и зависит от объема производственных стоков. Ориентировочно 24 000–30 000 руб./кг ХПК в сутки	Снижение ХПК до 95%	Требует капитальных затрат. Является достаточно длительным процессом. Остатки активного ила необходимо утилизировать
Применение мембранных биореакторов	4.2.6	Процесс очистки с использованием мембранных реакторов включают: капитальные затраты и эксплуатационные затраты и зависят от объема производственных стоков. Ориентировочно 30 000 руб./кг ХПК в сутки	Уменьшение используемой площади, т. к. площадь, занимаемая мембранными биореакторами, в 2–4 раза меньше площади, занимаемой традиционными сооружениями биологической очистки	Требует капитальных затрат
Биологическое удаление азота	4.2.6	Капитальные затраты зависят от уровня нагрузки по загрязняющим веществам	Ограничение поступления азота и сероводорода в окружающую среду и устранение неприятных запахов	Требует капитальных затрат
Выделение активного ила, его обработка и утилизация	4.2.6	Капитальные затраты зависят от уровня нагрузки по загрязняющим веществам	Снижение содержания взвешенных веществ в сточных водах и сокращение объема шлама при и его утилизации	Требует капитальных затрат
Сокращение эмиссии органических растворителей	4.2.7	Снижение выплат за превышение нормативных показателей выбросов	Улучшение экологической обстановки и условий труда	Требует использования дополнительного оборудования

Окончание таблицы 4.11

1 Технология	2 Описание	3 Экономические показатели	4 Преимущества	5 Недостатки
Удаление пыли и других твердых частиц	4.2.7	Снижение выплат за превышение нормативных показателей выбросов	Улучшение экологической обстановки и условий труда	Требует использования дополнительного оборудования
Снижение расхода энергии за счет работы при низких ЖК	4.2.8	Значительные инвестиции не потребуются. Эффект от сокращения затрат на нагрев технологической воды	Снижение количества стоков	Имеет предельное минимальное значение ЖК, может вызывать ухудшение качества продукции, требует использования современного оборудования
Использование альтернативных источников энергии (сжигание боиотходов)	4.2.6	Необходимы капиталовложения для установки для дополнительного оборудования	Дополнительный источник энергии	Требует капитальных затрат
Модернизация производства, использование современного оборудования, которое позволит снизить уровень шума, вибрации и расход энергии	4.2.8	Необходимы существенные капиталовложения	Улучшение экологической обстановки и условий труда	Требует существенных капитальных затрат
Утилизация шерсти	4.2.9	Реализация шерсти в качестве сырья для изготовления целевых продуктов	Сокращение затрат на их утилизацию	
Утилизация обрези	4.2.9	Реализация обрези в качестве сырья для изготовления целевых продуктов	Сокращение затрат на их утилизацию	
Утилизация жиров и масел	4.2.9	Использование вторичных продуктов в технологическом процессе с частичной экономией химических материалов	Сокращение затрат на их утилизацию	

Раздел 5 Наилучшие доступные технологии

5.1 Наилучшие доступные технологии в кожевенном производстве

В данном разделе представлен общий вид выбранных НДТ для достижения более высокого уровня защиты окружающей среды и более эффективного ресурсосбережения в кожевенном производстве.

5.1.1 НДТ 1

НДТ, направленные на оптимизацию отмочно-зольных процессов и операций и снижение уровня загрязненности сточных вод

Метод	Пункт
Предварительное обессоливание сырья в специальных сетчатых барабанах	4.2.1
Замена ПАВ на основе октил- и нонилфенольных этоксилатов на менее токсичные	4.2.1
Технология с сокращенным расходом извести и сульфида натрия	4.2.1
Технология кислой отмоки, при которой отмока производится в кислой среде, а затем постепенно осуществляется переход в щелочную область и проводится пероксидно-щелочное обезволашивание	4.2.1
Золение с сохранением шерсти с последующим ее механическим удалением	4.2.1
Мездрение в сырье для обеспечения более эффективной обработки шкур в отмочно-зольных процессах, а также для экономии химических материалов и воды	4.2.1
Двоение голья позволяет получить экономический эффект от сокращения химических материалов, реализации недубленых отходов, а также имеет ряд технологических преимуществ	4.2.1

5.1.2 НДТ 2

НДТ, направленные на оптимизацию преддубильно-дубильных процессов и операций и снижение уровня загрязненности сточных вод

Метод	Пункт
Замена сульфата аммония на углекислый газ с целью уменьшения содержания аммонийного азота и ХПК в сточных водах	4.2.2
Замена сульфата аммония органическими кислотами с целью уменьшения содержания аммонийного азота в сточных водах	4.2.2
Замена сульфата аммония карбамид фосфатными соединениями с целью уменьшения содержания аммонийного азота в сточных водах	4.2.2
Сокращение расхода хлорида натрия при пикелевании за счет использования ароматических сульфокислот	4.2.2
Пикелевание кисломолочными составами с ферментативной активностью	4.2.2

Окончание таблицы

Метод	Пункт
Бесхромовое дубление	4.2.2
Хромовое дубление с высокой степенью отработки дубителя, которое основано на использовании добавок, способствующих повышенной сорбции соединений хрома	4.2.2
Предварительная обработка голья перед дублением солями аммония, глутаровым альдегидом, синтанами или солями титана	4.2.2
Хромовое дубление в дисперсных системах типа «газ-жидкость»	4.2.2

5.1.3 НДТ 3

НДТ, направленные на оптимизацию красильно-жировальных процессов и операций и снижение уровня загрязненности сточных вод

Метод	Пункт
Применение олигомеров в процессе наполнения	4.2.3
Красильно-жировальные процессы в дисперсных системах типа «жидкость-жидкость»	4.2.3

5.1.4 НДТ 4

НДТ, направленные на оптимизацию отделочных операций

Метод	Пункт
Использование валичных машин, которые позволяют обеспечить эффективное расходование покрывных композиций, минимальное количество отходов и меньшее загрязнение воздуха растворителями	4.2.4
Совершенствование метода нанесения покрытия распылением	4.2.4
Водоэмульсионные композиции для отделки, которые в меньшей степени загрязняют окружающую среду	4.2.4

5.1.5 НДТ 5

НДТ, направленные на повышение ресурсоэффективности и интенсификацию процессов кожевенного производства при помощи электрохимических и электрофизических методов воздействия

Метод	Пункт
Использование электроактивированных растворов для безреагентной обработки кожевенного сырья	4.2.1
Использование неравновесной низкотемпературной плазмы в процессах производства кожи	4.2.2, 4.2.3, 4.2.4

5.1.6 НДТ 6

НДТ, направленные на снижение потребления воды кожевенными предприятиями:

Метод	Пункт
Снижение потребления воды с помощью внедрения современного оборудования для жидкостных процессов, установки и своевременного технического обслуживания расходомеров, вентилей, клапанов трубопроводов, а также с помощью повторного использования отработанных растворов или очищенных сточных вод	4.2.5

5.1.7 НДТ 7

НДТ, направленные на выделение гидроокиси хрома из отработанных хромсодержащих растворов и его повторное использование:

Метод	Пункт
Регенерация дубящих соединений хрома	4.2.6

5.1.8 НДТ 8

НДТ, направленные на снижение степени загрязнения сточных вод с помощью применения различных методов очистки, как в отдельности, так и в различных комбинациях

Метод	Пункт
Механическая обработка сточных вод для удаления грубых примесей	4.2.6
Физико-механические методы очистки сточных вод, направленные на удаление тонкодисперсных взвешенных веществ, растворенных газов, органических и минеральных веществ	4.2.6
Биологическая очистка – удаление взвешенных веществ осаждением и флотацией	4.2.6
Применение мембранных биореакторов	4.2.6
Биологическое удаление азота по способу нитрификации аммонийных соединений до нитратов и последующее их удаление	4.2.6
Выделение активного ила, его обработка и утилизация	4.2.6

5.1.9 НДТ 9

НДТ, направленные на сокращение эмиссий в атмосферный воздух

Метод	Пункт
Сокращение эмиссий органических растворителей	4.2.7
Снижение эмиссий аммиака и сероводорода	4.2.7
Удаление пыли и других твердых частиц	4.2.7

5.1.10 НДТ 10

НДТ, направленные на снижение потребления электроэнергии:

Метод	Пункт
Снижение расхода электроэнергии в жидкостных процессах за счет работы при низких жидкостных коэффициентах	4.2.8
Использование альтернативных источников энергии (сжигание биоотходов)	4.2.6
Модернизация производства, использование современного оборудования, которое позволит снизить расход энергии, шума и вибраций	4.2.8

5.1.11 НДТ 11

НДТ, направленные на оптимизацию переработки отходов

Метод	Пункт
Утилизация шерсти различными способами	4.2.9
Утилизация обрези на разных этапах производства кожи	4.2.9
Утилизация жиров и масел посредством выделения их из отходов кожевенного производства или из отработанных растворов после обезжиривания и жирования	4.2.9

Раздел 6 Перспективные технологии

6.1 Восстановление и использование соли после предварительной механической очистки сырья

Соль, извлекаемая при предварительной механической очистке сырья, не может повторно использоваться из-за заражения бактериями и присутствия в ней органических веществ. Данный метод состоит из термической обработки (стерилизации) и сушки соли. Подача электроэнергии осуществляется за счет природного газа с прямым контактом между пламенем и солью. Органические вещества при этом выгорают без образования отходов. После термической обработки восстановленную соль можно использовать для технического обслуживания дорог зимой. Данная технология используется поставщиками кожевенного сырья во Франции и может быть внедрена на кожевенных заводах. Экономических вложений требуют системы термической обработки и хранения, а также эксплуатационные расходы, включающие стоимость топлива (на восстановление 1 кг соли требуется от 70 до 119 кДж).

6.2 Технология непрерывного проведения процессов додубливания и крашения

Данная технология разработана в Италии для выполнения додубливания, крашения и наполнения в полунепрерывном аппарате с низким жидкостным коэффициентом. Линия состоит из трех отдельных модулей:

1. Валичная машина для додубливания и наполнения. Благодаря системе, разработанной специально для этой цели, машина облегчает проникновение химических веществ в кожу, а затем «выдавливает» избыток этих веществ. Особенностью этой машины является двойной резервуар для импрегнации, поэтому кожа одновременно обрабатывается с обеих сторон.

2. Стабилизирующая камера, в которой контролируется давление, влажность и температура, создающие оптимальные условия для диффузии и фиксации химических веществ в коже.

3. Система замачивания-крашения, в которой кожа окрашивается за несколько секунд. Низкие объемы воды содержат высокие концентрации химических веществ – это позволяет системе работать в краткосрочном режиме, а также поддерживать низкий уровень сточных вод.

Машины снабжены датчиками для мониторинга ключевых параметров процессов (температура, pH, концентрация), что позволяет сохранить условия стабильными.

6.3 Технологии использования солнечной энергии

По данным Европейской ассоциации солнечной энергетики SolarPower Europe, сегодня доля энергии солнца в выработке мировой электроэнергии составляет около 2,6%. Солнечная энергетика активно развивается во всех частях света: от Норвегии до Австралии. По установленным мощностям солнечных фотоэлектрических электростан-

ций в 2019 году лидируют Китай, Япония, США и Германия. Причем, по данным SolarPower Europe, эта отрасль стала крупнейшим сектором мировой электроэнергетики по объемам ежегодно привлекаемых инвестиций и вводимых мощностей (в 2019 году прирост мощностей фотоэлектрической солнечной энергетики был в 2,5 раза выше, чем угольных и газовых вместе взятых). Наиболее распространенным способом преобразования солнечной энергии является фотоэлектрический способ, при котором солнечная энергия преобразуется непосредственно в электрическую. Фотоэлектрическая солнечная батарея имеет практически неограниченный срок службы (за 25–30 лет их выработка снижается на 10–20%). Она не выделяет шум, вибрации, эмиссии в окружающую среду, не требует дополнительной энергии. В солнечных батареях применено закаленное, текстурированное стекло, которое не отражает лучи, позволяет собрать больше на 15% рассеянного излучения и выдерживает любой град и ветер. Применение данного рода технологий позволит получать дополнительную энергию и сократить расход сетевых энергоресурсов, особенно это актуально для решения производственных задач кожевенной индустрии [123].

6.4 Технология выращивания кожи (биофабрикация)

В условиях, когда «зеленое» движение имеет сильные позиции во всем мире, изделия из кожи, полученной в лабораторных условиях, могут стать отличной альтернативой для натуральных и синтетических изделий. Биофабрикация – это способ производства на основе биологии, который применяется для создания материалов. В США разработана технология выращивания кожи на заказ. Суть технологии – редактирование ДНК, направленное на производство коллагена. Вырабатываемый белок агрегируют в волокна и обрабатывают препаратами, после чего из волокон формируется кожа. После дубления такая кожа пригодна к применению. Фирма обещает изготавливать кожу разной фактуры, толщины и прочности в соответствии с заказами дизайнеров одежды. Для реализации своей идеи компании удалось привлечь инвестиции в размере 10 млн долл. США на исследования и разработки [124].

Заключительные положения и рекомендации

Настоящий справочник НДТ подготовлен ТРГ 40. Наиболее активное участие в работе по сбору, обработке, анализу и систематизации информации, а также в написании текста справочника НДТ и его обсуждении приняли специалисты следующих организаций и учреждений:

- ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань;
- ФГБОУ ВО РГУ им. А.Н. Косыгина, г. Москва;
- ГК «Русская кожа», г. Рязань;
- ФГАУ «НИИ «ЦЭПП», г. Москва;
- Минэкономразвития России;
- Минпромторг России.

При подготовке настоящего справочника НДТ были использованы материалы, полученные от российских предприятий кожевенной промышленности. Кроме того, составители настоящего справочника НДТ учитывали результаты отечественных научно-исследовательских и диссертационных работ, маркетинговых исследований, а также российских и международных проектов, выполненных в Российской Федерации в 2011–2021 годах и опубликованных на сайтах в сети Интернет.

При разработке настоящего справочника также была использована информация из справочника ЕС по наилучшим доступным технологиям «Европейская комиссия. Комплексное предотвращение и контроль загрязнения окружающей среды. Наилучшие доступные технологии (НДТ). Справочный документ для дубления шкур и кожи. 2013 г.» (European Commission. Integrated Pollution and Control. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins. 2013)

Общее заключение, которое можно сделать в результате подготовки настоящего справочника НДТ, состоит в том, что наличие достоверной информации является одним из главных и необходимых условий совершенствования комплексной системы профилактики и борьбы с загрязнениями в кожевенной промышленности.

В ходе проведения подготовки справочника по НДТ в последующем рекомендуется упростить анкету и повысить заинтересованность предприятий в представлении объективных данных о работе в области экологически чистых технологий, уровне потребляемых химических материалов, степени загрязненности сточных вод, конкретных значений выбросов в атмосферу.

Приложение А
(обязательное)

Перечень маркерных веществ и технологических показателей

В таблице А.1 представлен перечень основных маркерных веществ в производстве кожи хромового дубления, нормирование эмиссии которых является одной из основных целей при определении и разработке наилучших доступных технологий [129].

Таблица А.1 – Перечень маркерных веществ в производстве кожи

Для атмосферного воздуха	Для водных объектов
Сероводород	Взвешенные вещества
Аммиак	БПК полн.
Органические растворители	ХПК
Взвешенные вещества	Сульфиды
	Аммоний-ион (аммонийный азот)
	Хром трехвалентный
	Хром шестивалентный
	Хлорид-анион (хлориды)
	Сульфат-анион (сульфаты)
	АСПАВ (анионные синтетические поверхностно-активные вещества)
	КСПАВ (катионные синтетические поверхностно-активные вещества)
	НСПАВ (неионогенные синтетические поверхностно-активные вещества)
	Жиры
	pH

Перечень основных технологических показателей представлен в таблице А.2.

Таблица А.2 – Перечень основных технологических показателей

Процесс	Технологический показатель	Единица измерения	Значение, не более (диапазон)
Промывка	Взвешенные вещества	г/дм^3	11,5
	Хлорид-анион (хлориды)		14,7
	БПК полн.		5
	ХПК		0,2
	pH		(7,9–9,6)
Отмока	Взвешенные вещества	г/дм^3	3,6
	БПК полн.		2,3
	ХПК		0,9

Продолжение таблицы А.2

Процесс	Технологический показатель	Единица измерения	Значение, не более (диапазон)
	Аммоний-ион (аммонийный азот)		0,5
	Хлорид-анион (хлориды)		6,80
	Жиры		4,5
	АСПАВ, КСПАВ, НСПАВ (суммарно)		0,4
	pH		7,6–10,4
Золение – обезволашивание	Взвешенные вещества	г/дм^3	35,6
	Аммоний-ион (аммонийный азот)		2,9
	Хлорид-анион (хлориды)		3,6
	Сульфат-анион (сульфаты)		2,5
	Сульфиды		10,1
	Жиры		4,6
	ХПК		3,7
	БПК полн.		13,1
	АСПАВ, КСПАВ, НСПАВ (суммарно)		1,9
	pH		8,9–12,2
Промывка	Взвешенные вещества	г/дм^3	2,2
	Аммоний-ион (аммонийный азот)		0,2
	Сульфиды		0,6
	Жиры		0,6
	ХПК		1,2
	БПК полн.		0,3
	pH		8,2–8,9
Обеззоливание	Взвешенные вещества	г/дм^3	3,0
	Аммоний-ион (аммонийный азот)		0,3
	Сульфат-анион (сульфаты)		8,2
	БПК полн.		3,0
	pH		7,6–8,0
Пикелевание, дубление	Взвешенные вещества	г/дм^3	6,5
	Сульфат-анион (сульфаты)		30
	Жиры		4,0
	ХПК		7,0
	БПК полн.		4,5
	Хром трехвалентный	мг/дм^3	6,3
	pH		3,5–5,0
Промывка	Взвешенные вещества	г/дм^3	0,4
	Хром трехвалентный		0,5
	ХПК		0,2
	pH		4,2–5,4

Окончание таблицы А.2

Процесс	Технологический показатель	Единица измерения	Значение, не более (диапазон)
Нейтрализация	Взвешенные вещества	г/дм^3	3,0
	Сульфат-анион (сульфаты)		3,2
	ХПК		11,7
	БПК полн.		0,3
	Хром трехвалентный	мг/дм^3	0,1
	pH		6,0–8,5
Промывка	ХПК	г/дм^3	0,3
	БПК полн.		0,2
	pH		6,0–7,5
Крашение, жирование, додубливание	Взвешенные вещества	г/дм^3	1,6
	Аммоний-ион (аммонийный азот)		0,2
	Жиры		12,7
	ХПК		8,9
	БПК полн.		5,7
	СПАВ		0,2
	pH		5,0–6,0

Приложение Б
(обязательное)

Перечень НДТ

№	Наименование НДТ	Примечание
1	НДТ, направленные на оптимизацию отмочно-зольных процессов и операций и снижение уровня загрязненности сточных вод	4.2.1
2	НДТ, направленные на оптимизацию преддубильно-дубильных процессов и операций и снижение уровня загрязненности сточных вод	4.2.2
3	НДТ, направленные на оптимизацию красильно-жировальных процессов и операций и снижение уровня загрязненности сточных вод	4.2.3
4	НДТ, направленные на оптимизацию отделочных операций	4.2.4
5	НДТ направленные на интенсификацию процессов кожевенного производства при помощи электрофизических методов воздействия	4.2.2, 4.2.3, 4.2.4
6	НДТ направленные на снижение потребления воды кожевенными предприятиями	4.2.5
7	НДТ направленные на выделение гидроокиси хрома из отработанных хромсодержащих растворов и его повторное использование	4.2.6
8	НДТ, направленные на снижение степени загрязнения сточных вод с помощью применения различных методов очистки, как в отдельности, так и в различных комбинациях	4.2.6
9	НДТ, направленные на сокращение эмиссий в атмосферный воздух	4.2.7
10	НДТ, направленные на снижение потребления энергоресурсов	4.2.8, 4.2.6
11	НДТ направленные на оптимизацию переработки отходов	4.2.9

Приложение В
(обязательное)

Ресурсная и энергетическая эффективность

В.1 Краткая характеристика отрасли с точки зрения ресурсо- и энергопотребления

Кожевенное производство характеризуется значительным ресурсопотреблением и энергоемкостью. На обработку 1 т кожевенного сырья расходуется примерно 54–78 м^3 воды, около 400 кг химических материалов и от 36 до 60 ГДж энергии.

В.2 Основные технологические процессы, связанные с использованием энергии

Практически все технологические процессы и операции производства кож требуют использования энергоресурсов. Энергия расходуется:

- при жидкостных процессах для подогрева воды и вращения оборудования;
- при механических операциях;
- при отделке кож для нанесения покрытий, сушки и т.д.

Наибольшим уровнем потребления энергии характеризуются сушильные процессы.

В.3 Уровни потребления основных видов ресурсов и энергии

В таблице В.1 приведены данные по рекомендуемому потреблению энергии в производстве кож из шкур КРС, за исключением затрат энергии на работу очистных сооружений.

Таблица В.1 – Рекомендуемые уровни потребления энергии [117]

Вид производства	Удельный расход потребляемой энергии в расчете на единицу сырья, ГДж/т
Производство wet-blue и wet-white из шкур КРС	3
Производство готовой кожи из шкур КРС	14

Нормы потребления воды при производстве кож из шкур КРС представлены в таблице В.2.

Таблица В.2 – Нормативы потребления воды при производстве кож из шкур КРС

Стадия обработки	Расход воды, м^3/т
Отмочно-зольные и преддубильно-дубильные процессы	13–18
Красильно-жировальные процессы и отделка	6–10
Всего	19–28

Расход химических материалов определяется видом перерабатываемого сырья и выбранной технологией производства. Примерный перечень основных и вспомогательных химических материалов, используемых в технологии производства кож из шкур КРС, представлен в таблице В.3.

Таблица В.3 – Основные и вспомогательные химические материалы, используемые в технологии производства кож из шкур КРС

Химические материалы	Объем потребления, %
ПАВ (анионные, катионные, неионогенные)	2
Антисептики, биоциды	0,3
Неорганические соединения (сульфид натрия, гидроксид кальция, соли, кислоты)	37
Дубители (минеральные, растительные, альдегидные)	25
Органические кислоты (уксусная, муравьиная)	5
Красители	4
Жирующие материалы	7
Материалы для отделки	11
Органические растворители	4
Ферментные препараты	2
Вспомогательные материалы	2,7
Итого	100

В.4 Наилучшие доступные технологии, направленные на повышение энергоэффективности и ресурсной эффективности

В таблице В.4 представлены НДТ, направленные на повышение энергоэффективности и ресурсной эффективности.

Таблица В.4 – Наилучшие доступные технологии, направленные на повышение энергоэффективности и ресурсной эффективности

Номер и наименование НДТ	Раздел/пункт справочника
НДТ 1, направленные на оптимизацию отмочно-зольных процессов и операций и снижение уровня загрязненности сточных вод	4.2.1
НДТ 2, направленные на оптимизацию преддубильно-дубильных процессов и операций и снижение уровня загрязненности сточных вод	4.2.2
НДТ 3, направленные на оптимизацию красильно-жировальных процессов и операций и снижение уровня загрязненности сточных вод	4.2.3
НДТ, направленные на оптимизацию отделочных операций	4.2.4
НДТ, направленные на интенсификацию процессов кожевенного производства при помощи электрофизических методов воздействия	4.2.2, 4.2.3, 4.2.4
НДТ, направленные на снижение потребления воды кожевенными предприятиями	4.2.5
НДТ, направленные на выделения гидроокиси хрома из отработанных хромсодержащих растворов и его повторное использование	4.2.6
НДТ, направленные на снижение потребления энергоресурсов	4.2.8, 4.2.6
НДТ, направленные на оптимизацию переработки отходов	4.2.9

В.5 Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности

В таблицах В.5.1–В.5.3 представлены целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности.

Таблица В.5.1 – Целевые показатели производства wet-blue из шкур КРС

Целевые показатели	Единица измерения	Значения
Энергопотребление	ГДж/т	3
Водопотребление	$м^3$	19
Расход химматериалов	кг	250

Таблица В.5.2 – Целевые показатели производства кожи из шкур КРС

Целевые показатели	Единица измерения	Значения
Энергопотребление	ГДж/т	14
Водопотребление	$м^3$	32
Расход химматериалов	кг	400

Таблица В.5.3 – Целевые показатели производства кожи из шкур овчин

Целевые показатели	Единица измерения	Значения
Энергопотребление	ГДж/т	6
Водопотребление	$м^3$	49
Расход химматериалов	кг	340

В.6 Перспективные технологии, направленные на повышение энергоэффективности и ресурсной эффективности, в том числе на сокращение потребления природных ресурсов и повышение уровня вовлечения отходов производства и потребления в хозяйственный оборот в качестве дополнительных источников сырья

Перспективные технологии, направленные на повышение энергоэффективности и ресурсной эффективности, в том числе на сокращение потребления природных ресурсов и повышение уровня вовлечения отходов производства и потребления в хозяйственный оборот в качестве дополнительных источников сырья, могут включать в себя такие направления, как:

- использование отходов кожевенного производства;
- применение новых, более безопасных химических материалов;
- совершенствование систем водоотведения и очистных сооружений кожевенных предприятий и др.;
- использование альтернативных источников энергии.

Некоторые из перспективных технологий приведены в разделе 6.

Приложение Г
(обязательное)

Заключение по наилучшим доступным технологиям «Дубление, крашение, выделка шкур и кожи»

Настоящий справочник НДТ распространяется на следующие основные виды деятельности:

- производство кожи из шкур крупного рогатого скота и лошадей;
- производство кож из шкур овец, коз и свиней;
- производство кож из шкур прочих животных, а также производство композиционной кожи.

Справочник НДТ также распространяется на процессы, связанные с основными видами деятельности, которые могут оказать влияние на объемы эмиссий и (или) масштабы загрязнения окружающей среды:

- приготовление химических материалов для отмочно-зольных, преддубильно-дубильных, красильно-жировальных и отделочных процессов и операций;
- очистка сточных вод.

Дополнительные виды деятельности и соответствующие им справочники НДТ приведены в таблице Г.1.

Таблица Г.1 – Дополнительные виды деятельности и соответствующие им справочники НДТ

Вид деятельности	Соответствующий справочник НДТ
Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух	Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 22-2016 «Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях»
Очистка и утилизация сточных вод	Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 8-2015 «Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях»
Утилизация и обезвреживание отходов	Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 15-2021 «Утилизация и обезвреживание отходов (кроме обезвреживания термическим способом (сжигание отходов)»
Размещение отходов	Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 17-2021 «Размещение отходов производства и потребления»
Повышение энергетической эффективности	ИТС НДТ 48-2017 «Повышение энергетической эффективности при осуществлении хозяйственной и (или) иной деятельности»

Справочник НДТ не распространяется на заготовку сырья.

Область распространения настоящего справочника НДТ определяется данными общероссийского классификатора видов экономической деятельности (ОКВЭД и ОКПД2) и представлена в таблице Г.2.

Таблица Г.2 – Данные общероссийского классификатора видов экономической деятельности (ОКВЭД 2 и ОКПД 2)

ОКПД2	Наименование продукции по ОК 034-2014 (ОКПД 2)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
15	Кожа и изделия из кожи	Производство кожи и изделий из кожи	15
15.1	Кожа дубленая и выделанная; чемоданы, сумки дамские, изделия шорно-седельные и упряжь; меха выделанные и окрашенные	Дубление и отделка кожи, производство чемоданов, сумок, шорно-седельных изделий из кожи; выделка и крашение меха	15.1
15.11	Кожа дубленая и выделанная; меха выделанные и окрашенные	Дубление и выделка кожи, выделка и крашение меха	15.11
15.11.1	Шкурки меховые дубленные или выделанные	Выделка и крашение меха	15.11.1
15.11.2	Замша; кожа лаковая и кожа лаковая ламинированная; кожа металлизированная	Производство замши, пергаментной кожи, лакированной и металлизированной кожи	15.11.2
15.11.21	Замша	Дубление, выделка и крашение кожи из шкур крупного рогатого скота или животных семейства лошадиных	15.11.3
15.11.22	Кожа лаковая и кожа лаковая ламинированная; кожа металлизированная	Дубление, выделка и крашение кожи из шкур овец, коз и свиней	15.11.4
15.11.22.110	Кожа лаковая	Дубление, выделка и крашение кожи из шкур прочих животных, производство композиционной кожи.	15.11.5
15.11.22.120	Кожа лаковая ламинированная	Дубление, выделка и крашение кожи из шкур прочих животных	15.11.51
15.11.22.130	Кожа металлизированная	Производство композиционной кожи	15.11.52
15.11.3	Кожа из шкур крупного рогатого скота или животных семейства лошадиных без волосяного покрова	Производство чемоданов, дамских сумок и аналогичных изделий из кожи и других материалов; производство шорно-седельных и других изделий из кожи	15.12
15.11.31	Кожа из целых шкур крупного рогатого скота без волосяного покрова		
15.11.32	Кожа из нецелых шкур крупного рогатого скота без волосяного покрова		

Окончание таблиц Г.2

ОКПД2	Наименование продукции по ОК 034-2014 (ОКПД 2)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
15.11.33	Кожа из шкур животных семейства лошадиных без волосяного покрова		
15.11.4	Кожа из шкур овец, коз и свиней без волосяного покрова		
15.11.41	Кожа из шкур овец и шкур ягнят без шерстного покрова		
15.11.42	Кожа из шкур коз и козлят без волосяного покрова		
15.11.43	Кожа из шкур свиней		
15.11.5	Кожа из шкур прочих животных; композиционная кожа на основе натуральной кожи		
15.11.51	Кожа из шкур прочих животных без волосяного покрова		
15.11.52	Кожа композиционная на основе натуральной кожи или кожевенных волокон		
15.11.9	Услуги по производству дубленой и выделанной кожи, выделанного и окрашенного меха отдельные, выполняемые субподрядчиком		

В таблице Г.3 представлены методы и оборудование НДТ, а также определена их применимость.

Таблица Г.3 – Методы (оборудование) НДТ и их применимость

№ п/п	Метод/оборудование	Применимость
1а	Применение специализированных сетчатых барабанов	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
1б	Метод использования в технологическом процессе менее токсичных ПАВ	Применимо в действующих технологических линиях
1в	Метод использования в процессах золения новых реагентов	Применимо в действующих технологических линиях
1г	Метод проведения отмоки, не требующий применения биоцидов и исключающий возможность выделения сероводорода	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
1д	Метод снижения выделения сероводорода за счет применения органических тиосоединений	Применимо в действующих технологических линиях

Продолжение таблицы Г.3

№ п/п	Метод/оборудование	Применимость
1е	Метод проведения золения с сохранением шерсти	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
1ж	Метод проведения золения с применением иммобилизованных ферментов	Применимо в действующих технологических линиях
1з	Метод проведения мездрения в сырье	Применимо в действующих технологических линиях
1и	Метод проведения двоения в голье	Применимо в действующих технологических линиях
2а	Метод, уменьшающий содержание аммонийного азота и ХПК в сточных водах путем замены сульфата аммония на углекислый газ	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
2б	Метод, уменьшающий содержание аммонийного азота в сточных водах путем замены сульфата аммония органическими кислотами	Применимо в действующих технологических линиях
2в	Метод, уменьшающий содержание аммонийного азота в сточных водах путем замены сульфата аммония карбамидфосфатными соединениями	Применимо в действующих технологических линиях
2г	Метод проведения пикелевания, уменьшающий загрязненность сточных вод сульфатами и хлоридами путем замены хлорида натрия на ароматические сульфокислоты	Применимо в действующих технологических линиях
2д	Метод проведения пикелевания кисломолочными составами с ферментативной активностью	Применимо при организации нового производства
2е	Метод проведения беспикельного дубления	Применимо в действующих технологических линиях
2ж	Метод проведения бесхромового дубления	Применимо в действующих технологических линиях
2з	Метод проведения хромового дубления с высокой степенью отработки дубителя	Применимо в действующих технологических линиях
2и	Метод предварительного задубливания голья	Применимо в действующих технологических линиях
2к	Метод проведения хромового дубления в дисперсных системах типа «газ-жидкость»	Применимо при организации нового производства
3а	Метод проведения красильно-жировальных процессов в дисперсных системах типа «жидкость-жидкость»	Применимо при организации нового производства

Продолжение таблицы Г.3

№ п/п	Метод/оборудование	Применимость
3б	Метод проведения процесса наполнения с применением олигомеров	Применимо в действующих технологических линиях
4а	Применение поливочных машин в процессах покрывного крашения	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
4б	Применение валичных машин в процессах покрывного крашения	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
4в	Метод нанесения покрытия распылением, усовершенствованный (безвоздушный, автоматизированный)	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
4г	Метод проведения покрывного крашения с использованием водоэмульсионных композиций	Применимо в действующих технологических линиях
5	Применение высокочастотной плазменной обработки	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
6а	Метод, позволяющий снизить расход воды	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
6б	Метод повторного использования растворов	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
7	Метод регенерации дубящих соединений хрома	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
8а	Метод механической очистки сточных вод	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
8б	Метод физико-химической очистки сточных вод	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
8в	Метод биологической очистки сточных вод	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
8г	Применение мембранных биореакторов	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
8д	Метод биологического удаления азота	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
8е	Метод выделения активного ила, его обработка и утилизация	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства

Окончание таблицы Г.3

№ п/п	Метод/оборудование	Применимость
9а	Метод сокращения эмиссии органических растворителей	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
9б	Метод снижения эмиссии аммиака и сероводорода	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
9в	Метод удаления пыли и других твердых частиц	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
10а	Метод снижения расхода энергии за счет работы при низких ЖК	Применимо в действующих технологических линиях
10б	Метод использования альтернативных источников энергии (сжигание биоотходов)	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
10в	Использование современного оборудования, которое позволит снизить уровень шума, вибрации и расход энергии	Применимо при реконструкции действующих технологических линий, организации нового производства
11а	Метод утилизации шерсти	Применимо в действующих технологических линиях
11б	Метод утилизации обрези	Применимо в действующих технологических линиях
11в	Метод утилизации жиров и масел	Применимо в действующих технологических линиях

Перечень основных технологических показателей для НДТ представлен в таблице Г.4.

Таблица Г.4 – Перечень основных технологических показателей НДТ

Номер НДТ	Технологический показатель	Единица измерения	Значение, не более (диапазон)
НДТ 1	Взвешенные вещества	г/дм^3	35,6
	БПК полн.		13,1
	ХПК		13,7
	Сульфиды		10,1
	Аммоний-ион (аммонийный азот)		2,9
	Хлорид-анион (хлориды)		14,7
	Сульфат-анион (сульфаты)		2,5
	Жиры		4,6
	АСПАВ, КСПАВ, НСПАВ (суммарно)		1,9
	pH		7,9-12,2
НДТ 2	Взвешенные вещества	г/дм^3	6,5
	БПК		4,5
	ХПК		7
	Аммоний-ион (аммонийный азот)		0,3

Окончание таблицы Г.4

Номер НДТ	Технологический показатель	Единица измерения	Значение, не более (диапазон)
	Сульфат-анион (сульфаты)		30
	Сульфиды		0,6
	Жиры		4
	Хром трехвалентный	мг/дм^3	6,3
	pH		3,5-8,9
НДТ 3	Взвешенные вещества	г/дм^3	1,6
	БПК полн.		5,7
	ХПК		11,7
	Аммоний-ион (аммонийный азот)		0,2
	Сульфат-анион (сульфаты)		3,2
	Жиры		12,7
	АСПАВ, КСПАВ, НСПАВ (суммарно)		0,2
	Хром трехвалентный	мг/дм^3	0,5
	pH		4,2-8,5
НДТ 7	Хром трехвалентный	мг/дм^3	1
НДТ 8	ХПК	г/дм^3	200–500
	БПК полн.		25
	Взвешенные вещества		35
	Аммоний-ион (аммонийный азот)		10
	Сульфиды		1
	Хром трехвалентный	мг/дм^3	1

В таблицах Г.5 и Г.6 приведены методы контроля и методики измерений концентраций маркерных веществ для выбросов и сбросов.

Таблица Г.5 – Методы контроля маркерных веществ для выбросов

Измеримые показатели	Метод контроля (Непрерывные с применением систем автоматического контроля, периодический, расчетный метод)	Методика измерения
Аммиак	Периодический	М-11 (ФР.1.31.2011.11264) Методика выполнения измерений массовой концентрации аммиака в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом
Сероводород	Периодический	М-6 (ФР 1.31.2011.11267) Методика выполнения измерений массовой концентрации сероводорода в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом
Органические растворители	Периодический	РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы
Пыль	Периодический	Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газовых потоков. Общие технические требования и методы контроля. ГОСТ 33007-2014

Таблица Г.6 – Методы контроля маркерных веществ для сбросов

Измеримые показатели	Метод контроля (Непрерывные с применением систем автоматического контроля, периодический, расчетный метод)	Методика измерения
Взвешенные вещества	периодический	ПНДФ 14.1:2:3.110-97 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации взвешенных веществ в пробах природных и сточных вод гравиметрическим методом
ХПК	периодический	ГОСТ 31859-2012 Метод определения химического потребления кислорода
БПК	Периодический	ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после n-дней инкубации (БПК полн.) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах

Окончание таблицы Г.6

Измеримые показатели	Метод контроля (Непрерывные с применением систем автоматического контроля, периодический, расчетный метод)	Методика измерения
Аммонийный азот	Периодический	ПНД Ф 14.1:2:3.1-95 (издание 2017 г.) Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера
Хром	Периодический	ПНД Ф 14.1:2:4.52-96 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ионов хрома в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом
Сульфиды	Периодический	ПНД Ф 14.1:2.109-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций сероводорода и сульфидов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с n,n-диметил-п-фенилендиамином
Хлориды	Периодический	РД 52.24.407-2017 Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика измерений аргентометрическим методом
Сульфаты	Периодический	ПНД Ф 14.1:2.159-2000 (ФР.1.31.2007.03797) Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом
СПАВ	Периодический	ПНД Ф 14.1:2.247-07 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций неионогенных синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) в пробах природных и сточных вод нефелометрическим методом
Жиры	Периодический	ПНД Ф 14.1:2.189-02 Количественный химический анализ вод. Методика (метод) измерений массовой концентрации жиров в пробах природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектрофотометрии.
pH	Периодический	ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (ФР.1.31.2007.03794) Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом

В процессе производства кожи энергия расходуется на всех технологических стадиях: для подогрева воды при жидкостных операциях, при отделки кож и т. д. Наибольший уровень потребления энергии связан с процессами сушки. Рекомендации по повышению энергоэффективности представлены в 3.4.

Библиография

[1] ГОСТ Р 113.00.03-2019 «Наилучшие доступные технологии. Структура информационно-технического справочника».

[2] ГОСТ Р 56828.15-2016 «Наилучшие доступные технологии. Термины и определения».

[3] ГОСТ Р 113.00.04-2020 «Наилучшие доступные технологии. Формат описания технологий».

[4] ГОСТ Р 56828.8-2015 «Наилучшие доступные технологии. Методические рекомендации по описанию наилучших доступных технологий в информационно-техническом справочнике по наилучшим доступным технологиям».

[5] ГОСТ Р 56828.1-2015 «Наилучшие доступные технологии. Методические рекомендации по описанию перспективных технологий в информационно-техническом справочнике по наилучшим доступным технологиям».

[6] Постановление Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 г. № 1458 «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям», опубликован в Собрании законодательства Российской Федерации №1 от 5 января 2015 года (часть II) ст. 253.

[7] Распоряжение Правительства Российской Федерации от 24 декабря 201 года № 2674-р «Об утверждении перечня областей применения наилучших доступных технологий», опубликован в Собрании законодательства Российской Федерации №1 от 5 января 2015 года (Часть III), ст. 399.

[8] Приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации № 1174 от 2 апреля 2021 года о создании технической рабочей группы «Дубление, крашение, выделка шкур и кожи».

[9] European Commission. Integrated Pollution and Control. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins. 2013.

[10] Приказ Минпромторга России от 18 декабря 2019 года № 4841 «Об утверждении порядка сбора и обработки данных, необходимых для разработки и актуализации информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям».

[11] Распоряжение Правительства Российской Федерации от 30 апреля 2019 года № 866-р «Об утверждении поэтапного графика актуализации информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям».

[12] ИТС НДТ 22-2016 «Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях».

[13] ИТС НДТ 8-2015 «Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях».

[14] ИТС НДТ 15-2021 «Утилизация и обезвреживание отходов (кроме термических способов)».

[15] ИТС НДТ 17-2021 «Размещение отходов производства и потребления».

[16] ИТС НДТ 48-2017 «Повышение энергетической эффективности при осуществлении хозяйственной и (или) иной деятельности».

[17] Кожевенная промышленность за рубежом: производство, наука, технологии [Электронный ресурс] // URL: http://rustm.net/catalog/article/902.html (дата обращения 09.2021).

[18] Рост кожевенной промышленности Китая замедляется, тенденция автомобильного загара и становится новой точкой роста [Электронный ресурс] // URL: http://ru.microfiber-leather.com/info/china-s-leather-industry-growth-slows-down-th-29978098.html (дата обращения 09.2021).

[19] Краткий обзор кожевенной промышленности Индии [Электронный ресурс] // URL: https://india.ru/business/leather.shtml (дата обращения 09.2021).

[20] Кто и как делает кожу для роскошных нарядов мировых брендов [Электронный ресурс] // URL: https://www.adme.ru/svoboda-kultura/posmotrite-gde-i-kak-delayut-kozhu-dlya-topovyh-brendov-1654865/ (дата обращения 09.2021).

[21] Кожевенное производство в разных странах мира [Электронный ресурс] // URL: https://andreymaster.ru/category/kozhevennoe-proizvodstvo-v-raznyx-stranax-mira (дата обращения 09.2021).

[22] Выделка кожи в Марокко: национальная традиция, не изменившаяся за несколько столетий [Электронный ресурс] // URL: https://kulturologia.ru/blogs/130814/21096/ (дата обращения 09.2021).

[23] Анализ кожевенного производства в России [Электронный ресурс] // URL: https://novainfo.ru/article/14275 (дата обращения 12.2020).

[24] Русская кожа: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: https:// leather.ru (дата обращения: 12.2020).

[25] Спасский кожевенный завод: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: https:// спасск-кожа.рф (дата обращения: 12.2020).

[26] Вяземское кожевенное производство: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: http://www.vkplt.ru (дата обращения: 12.2020).

[27] Рассказовский кожевенный завод: официальный сайт. [Электронный ресурс] // URL: https://fabricators.ru/proizvoditel/rasskazovskiy-kozhevennyy-zavod-raskom (дата обращения: 12.2020).

[28] АО Хром: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: http://www.khrom.ru/company/ (дата обращения: 12.2020).

[29] Рыбинский кожевенный завод: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: https://rkz1896.ru (дата обращения: 12.2020).

[30] АО «Верхневолжский Кожевенный Завод»: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: http://www.volgatannery.ru (дата обращения: 12.2020).

[31] ЗАО СКЗ «Труд»: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: https://kojavalom.ru. (дата обращения: 12.2020).

[32] Талдомский кожевенный завод: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: http://talco.su/glavnaia (дата обращения: 12.2020).

[33] ОАО Богородский завод хромовых кож: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: https://bgtan.n4.biz (дата обращения: 12.2020).

[34] Кожевенный завод Хромтан: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: https://khromtan.com (дата обращения: 12.2020).

[35] Артекс: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: https://arteks.su (дата обращения: 12.2020).

[36] ООО Вархуши-Юфть: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: http://www.vaxrushi.ru (дата обращения: 12.2020).

[37] ОАО «Сафьян»: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: https://www.safyan.ru (дата обращения: 12.2020).

[38] ООО Шеврет: официальный сайт[Электронный ресурс] // URL: http://shevret.all.biz (дата обращения: 12.2020).

[39] ОАО «Таганрогский Кожзавод»: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: https://www.rusprofile.ru (дата обращения: 12.2020).

[40] АО «Кожа»: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: www.koja-spb.ru (дата обращения: 12.2020).

[41] Чегемский кожевенный завод: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: https://kozha-karista.ru (дата обращения: 12.2020).

[42] АО ФАПК «Сахабулт»: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: https://sakhabult.com (дата обращения: 12.2020).

[43] Кожаный профицит: как кожевенная отрасль переживает пандемию. «РБК». 5 августа 2020 [Электронный ресурс] // URL:https://news.myseldon.com/ru/news/index/235440722 (дата обращения: 04.2021).

[44] Герман, Н. В. Получение и применение бактериального биопрепарата для очистки сточных вод кожевенного производства. Диссертация на соискание ученой степени канд. биол. наук / Н. В. Герман. Волгоград, 2015. – С. 131.

[45] Экологические проблемы кожевенного производства – Извлечение хрома из стоков кожевенного производства [Электронный ресурс] // URL: https:// studbooks.net /2529975/ tovarovedenie/ ecologicheskie_problemy_kozhevennogo_proizvodstva (дата обращения: 04.2021).

[46] ГОСТ 28425-90 Сырье кожевенное. Технические условия.

[47] ГОСТ 382-91 Сырье кожевенное, сортированное для промышленной переработки. Технические условия.

[48] Куциди, Д. А. Предупреждение и устранение дефектов кож / Д. А. Куциди. – М.: Легпромбытизат, 1990. – 144 с.

[49] Павлов, С. А. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха / С. А. Павлов, И. С. Шестакова, А. А. Касьянова. – М.: Легкая индустрия, 1966. – 484 с.

[50] Обеззоливание и мягчение. Сущность обеззоливания и мягчения – Способы обработки кожи [Электронный ресурс] // URL: https://studwood.ru/1726481/tovarovedenie/obezzolivanie_myagchenie (дата обращения 02.2021).

[51] Кожа. Процесс дубления и классификация [Электронный ресурс] // URL: https://www.livemaster.ru/topic/3077291-kozha-protsess-dubleniya-i-klassifikatsiya (дата обращения 02.2021).

[52] Производство кожи [Электронный ресурс] // URL: https://znaytovar.ru/new520.html (дата обращения 02.2021).

[53] ГОСТ 939-88 «Кожа для верха обуви. Технические условия».

[54] ГОСТ 1904-81 «Кожа шорно-седельная. Технические условия».

[55] ГОСТ 1875-83 «Кожа для одежды и головных уборов. Технические условия».

[56] ГОСТ 15091-80 «Кожа галантерейная. Технические условия».

[57] ГОСТ 485-82 «Юфть для верха обуви. Технические условия».

[58] ГОСТ 940-81 «Кожа для подкладки обуви. Технические условия».

[59] Экологические проблемы кожевенного производства – Извлечение хрома из стоков кожевенного производства [Электронный ресурс] // URL: https://studbooks.net/2529975/tovarovedenie/ecologicheskie_problemy_kozhevennogo_proizvodstva (дата обращения: 04.2021).

[60] Экологическая безопасность на кожевенном производстве | Экспертные статьи ProКачество (kachestvo.pro) [Электронный ресурс] // URL: https://kachestvo.pro/kachestvo-upravleniya/svoy-put/retsept-formirovaniya-ekologicheskoy-kultury (дата обращения: 04.2021).

[61] Афанасьева, Р. Я. Справочник кожевника (сырье и материалы) / Р. Я. Афанасьева, Н. С. Афонская, М. М. Бернштейн и др.; под ред. проф. К. М. Зурабяна. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 384 с.

[62] Кондауров, Б. П. Сточные воды кожевенного предприятия: проблемы и решения / Б. П. Кондауров, А. А. Захарова, В. И. Александров, Л. Т. Базшиева, В. С. Салтыкова. – М.: МГУДТ, 2011. – 285 с.

[63] Разработка проекта по очистке сточных вод кожевенного производства [Электронный ресурс] // URL: https://www.myuniversity.ru/Экология/Разработка_проекта_по_очистке_сточных_вод/167606_2253130_страница3.htm (дата обращения: 07.2021).

[64] Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

[65] Павлова, М. С. Экологический аспект химической технологии кожи / М. С. Павлова. – М.: МГАЛП, 1997. – 191 с.

[66] Клименко, Н. А. Перспективы мембранной очистки промышленных вод от поверхностно-активных веществ и красителей / Н. А. Клименко, А. Н. Лободина и др. – Киев, 1996. – 43 с.

[67] Герман, Н. В. Получение и применение бактериального биопрепарата для очистки сточных вод кожевенного производства. Дис. ... канд. биолог. наук / Герман Н. В. – Волгоград, 2016. – 131 с.

[68] Геллер, Т. Э. Исследование методов электрокоагуляционной очистки сточных вод / Т. Э. Геллер, Е. Д. Гаврилова // Кожевенная обувная промышленность. – М.:, 1981. – № 12. – 245 с.

[69] Елфимова, Г. И. Способ очистки сточных вод от хрома / Г. И. Елфимова, И. В. Машников. – М.: Унитр. Предприятие НИИ кож.-легк. автоматиз. легк. промышленности, 2000. – 137 с.

[70] Жуков, А. И. Методы очистки производственных сточных вод / А. И. Жуков, К. Л. Монгайт, И. Л. Родзиллер. – М.: Стройиздат, 1977, – 204 с.

[71] Корчуганова, Т. М. Разработка технологии утилизации осадков сточных вод кожевенного производства: Дис. ... канд. техн. наук / Корчуганова Т. М. – М., 1997. – 170 с.

[72] Душин, Б. М. Методы очистки сточных вод кожевенных заводов / Б. М. Душин, В. И. Григорьева, Л. А. Фридман. – М.: Легкая индустрия, 1978. – 96 с.

[73] Шалбуев, Д. В. Практикум по оценке качества сточных вод на кожевенно-меховых предприятиях: учебное пособие. / Д. В. Шалбуев – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2006. – 77 с.

[74] Плешакова, Е. В. Получение нефтеокисляющего биопрепарата путем стимуляции аборигенной углеводородокисляющей микрофлоры / Е. В. Плешакова, Н. Н. Позднякова, О. В. Турковская // Прикл. биохим. и микробиол. – 2005. – Т. 41. – № 6. – С. 634–639.

[75] ГОСТ Р ИСО 14001-2016 Системы экологического менеджмента.

[76] ISO 14001:2015 «Environmental management systems – Requirements with guidance for use», IDT.

[77] Чурсин, В. И. Технологические и экологические аспекты кожевенного производства. 25–29 сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума «Современные инженерные проблемы промышленности товаров народного потребления» Международного научно-технического Форума «Первые международные Косыгинские чтения» (11-12 октября 2017 года). Том 1 / В. И. Чурсин. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А. Н. Косыгина», 2017. – 353 с.

[78] ИТС НДТ 40-2017 «Дубление, крашение, выделка шкур и кожи».

[79] ООО «Щебекинская индустриальная химия» »: официальный сайт [Электронный ресурс] // URL: http://shebinchim.ru (дата обращения: 12.2020).

[80] ООО «Неохим»: официальный сайт [Электронный ресурс] // https://www.neohim.com (дата обращения: 12.2020).

[81] ЦентрКожХим / Материалы для обработки кожи: официальный сайт [Электронный ресурс] // http://cnkh.ru/about/ (дата обращения: 12.2020).

[82] BASF: официальный сайт [Электронный ресурс] // https://www.basf.com (дата обращения: 12.2020).

[83] Химикаты для кожевенной и меховой промышленности от производителя Неохим [Электронный ресурс] // https://www.neohim.com/catalog/leather-industry/.

[84] Хайдарова, Л. М. Разработка технологии производства меха и кожи с применением композиционных составов на основе синтезированных аминосодержащих поверхностно-активных веществ: диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.19.05 / Л. М. Хайдарова. – 2011.

[85] Yan, Y. Lam. Analysis of energy metabolism in humans: A review of methodologies. / Y. Lam. Yan, E. Ravussin. Molecular Metabolism. – 2016. – Vol. 5, Iss. 11. – P. 1057–1071.

[86] Маллашахбанов, Ш. А. Совершенствование технологии подготовительных процессов кожевенного производства с использованием химических материалов целевого назначения: диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.19.05 / Ш. А. Маллашахбанов. – 2005.

[87] Чурсин, В. И. Теоретические основы и практика новых нетрадиционных технологий: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / В. И. Чурсин. – М., 1999. – 50 с.

[88] Потушинская, Е. В. Разработка технологии обезволашивания кожевенного сырья с использованием иммобилизованных ферментных препаратов диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.19.05 / Е. В. Потушинская. **–** 2012.

[89] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for theTanning of Hides and Skins Industrial Emissions Directive 2010/75/EU – 2013. – P. 290.

[90] Илькович, В. П. Разработка и применение многокомпонентных композиций для обезжиривания кожевенного сырья диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.19.05 / В. П. Илькович. – 2012.

[91] Чурсин, В. И. Влияние золения с использованием католита на упруго-пластические свойства голья Инновационное развитие техники и технологий в промышленности: сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием, посвященной Юбилейному году в ФГБОУ ВО «РГУ им. А. Н. Косыгина» Часть 1 / В. И. Чурсин, О. В. Дормидонтова, Н. Е. Евтеева. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А. Н. Косыгина», 2020. – С. 84–189.

[92] Мухаметшин, А. М. Разработка технологии отмочно-зольных и дубильных процессов в производстве хромовых кож с применением неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления: диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.19.05 / А. М. Мухаметшин. – 2007.

[93] Семенова, А. А. Пищевые белковые ингредиенты из побочных продуктов мясопереработки / А. А. Семенова, В. Е. Куцакова // Все о мясе. – 2012. – № 2. – С. 10–12.

[94] Голюта, В. А. Гигиеническое обоснование использования осадков сточных вод кожевенной промышленности, загрязненных ПАВ, в качестве удобрений / В. А. Голюта. – Киев, 1992. – С. 111–112.

[95] Леонова, Е. Г. Изучение механизма взаимодействия коллагенсодержащего сырья с кисломолочными составами / Е. Г. Леонова, Д. В. Шалбуев, Н. В. Сячинова // КОП. – 2011. – № 3. – С. 41–42.

[96] Чурсин, В. И. Беспикельное дубление кож в режиме замкнутого цикла / В. И. Чурсин // Кожевенно-обувная промышленность. – 1998. – № 2. – С. 22–27.

[97] ООО «Бетахим»: официальный сайт [Электронный ресурс] // http://betachem.ru/ (дата обращения: 06.2021).

[98] Черкашин, И. В. Модификация природных полисахаридов и их применение в кожевенном производстве: диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.19.05, кандидат технических наук / И. В. Черкашин. – 2012.

[99] Хаустов, В. Д. Разработка хромсберегающих технологий дубления кож для верха обуви: диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.19.05 / В. Д. Хаустов. – 2004.

[100] Панкова, Е. А. Интенсификация процесса хромового дубления с использованием циклических карбонатов и продуктов на их основе: диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.19.05 / Е. А. Панкова. – 2004.

[101] Hauber and Knödler, Innovative techniques: Determination of Best Available Techniques (BAT) in the tanning industry as a contribution to complying, Leather Institute Reutlingen, Germany. – 2008. – P. 66

[102] Раднаева, В. Д. Интенсификация процесса дубления соединениями хрома / В. Д. Раднаева // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 3. – С. 95–98.

[103] Премия Правительства РФ 2009 года в области науки и техники для молодых ученых за разработку и внедрение ресурсо- и энергосберегающих плазменных технологий производства наномодифицированных натуральных высокомолекулярных материалов легкой промышленности (распоряжение Правительства РФ от 1.03.2010 года № 248-р).

[104] Материалы «jos. h. lowenstein & sons. inc.» для процессов додубливания, наполнения и жирования кож // Jos. h. lowenstein & sons. inc. – 2005. – № 6. – С. 35.

[105] Латфуллин, И. И. Разработка наполняющих и додубливающих реагентов на основе модифицированных аминосмол для производства кож с улучшенными эксплуа-

тационными характеристиками: диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.19.05 / И. И. Латфуллин. – 2015.

[106] Раднаева, В. Д. Теоретические и практические основы интенсификации технологических процессов кожевенного производства: диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.19.05 / В. Д. Раднаева. – 2017.

[107] Вознесенский, Э. Ф. Крашение кожевенного полуфабриката с применением плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления: диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.19.05 / Э. Ф. Вознесенский. – 2006.

[108] Финансово-промышленная компания «Инвест» // Окружающая среда : официальный сайт [Электронный ресурс] // https://fpkinvest.ru/social/8 (дата обращения: 07.2021).

[109] Потапочкина, И. И. Водные полиуретановые дисперсии для отделки натуральной кожи / И. И. Потапочкина // Кожевенная – обувная промышленность. – 2009. – № 1. – С. 35.

[110] Кузьмина, Н. П. Полиуретановые водные дисперсии для отделки кож, модифицированные водорастворимыми аминокислотами: диссертация и автореферат по ВАК РФ / Н. П. Кузьмина. – Киев, 1982.

[111] Хаустов, В. Д. Современное технологическое оборудование кожевенного производства / В. Д. Хаустов, В. И. Чурсин. – М.: РГУ им. А. Н. Косыгина, 2017. – 173 с.

[112] ГОСТ Р 56828.36-2018 «Наилучшие доступные технологии. Кожевенная промышленность. Наилучшие доступные технологии использования энергоресурсов».

[113] Анилиновая и полуанилиновая кожа Опубликовано 20.09.2017 | Автор: Dmitry_Vasfilov The Best Guide (best-guide.ru)

[114] Рахматуллина, Г. Р. Научно-технологические основы покрывного крашения кож с применением неравновесной низкотемпературной плазмы: диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.19.05 / Г. Р. Рахматуллина. – 2010.

[115] «Русская кожа» представила экологические проекты производства // RZN.info [Электронный ресурс] // https://www.rzn.info/articles/russkaya-kozha-predstavila-ekologicheskie-proekty-proizvodstva.html#commentshttps://www.rzn.info/articles/russkaya-kozha-predstavila-ekologicheskie-proekty-proizvodstva.html#comments (дата обращения: 06.2021).

[116] Пакшвер, А. С. Регенерация технологических растворов после дубления кож как метод предотвращения загрязнения окружающей среды хромом: диссертация и автореферат по ВАК РФ 05.14.16 / А. С. Пакшвер. – 2000.

[117] Пат. № 2129992 Российская Федерация. Способ регенерации отработанных растворов хромового дубления кожевенного производства / В. П. Панов, А. С. Пакшвер. – 1999. – Бюл. № 13.

[118] Воронов, Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод / Ю. В. Воронов, С. В. Яковлев. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.

[119] Health effects engineering of coal and biomass combustion particulates: influence of zinc, sulfur and process changes on potential lung injury from inhaled ash / Fernandez Art, Wendt Jost O. L., Witten Mark L. // Fuel: The Science and Technology of Fuel and Energy. 2005. – 84. – № 10. – P. 1320–1327.

[120] Шевцова, Н. И. Технология получения кормовой добавки из отходов шерсти и ее использование в кормлении овец : дис. канд. с.-х. наук : 06.02.2004 / Н. И. Шевцова. – Ставрополь, 2005. – 154 с.

[121] Вайсберг, Л. А. Новые технологии переработки бытовых и промышленных отходов / Л. А. Вайсберг // Вторичные ресурсы. – 2001. – № 5–6. – С. 45–51.

[122] Солнечная энергетика в России и в мире: как на ней заработать // Рамблер [Электронный ресурс] // https://finance.rambler.ru/economics/45315252/?utm_content=finance_media&utm_medium=read_more&utm_source=copylinkhttps://finance.rambler.ru/economics/45315252/?utm_content=finance_media&utm_medium=read_more&utm_source=copylink (дата обращения: 07.2021).

[123] Инновации в кожевенном производстве // modernmeadow.com [Электронный ресурс] // https://science.d3.ru/innovatsii-v-kozhevennom-proizvodstve-1127445/?sorting=rating (дата обращения: 07.2021).

[124] Наилучшие доступные технологии. Определение маркерных веществ в различных отраслях промышленности. Сборник статей 8. – М.: Издательство «Перо», 2017. – 220 с.