

дальнейших исследованиях, которые планируется проводить в направлении совершенствования технологии изготовления пергамента различного целевого назначения.

Ключевые слова: пергамент, особенности изготовления, назначение, структура, свойства.

SUMMARY

PARCHMENT: MANUFACTURING PECULIARITIES STRUCTURE AND PROPERTIES

The main problem of manufacturing parchment has always been a problem of the formation and preservation of its properties. The purpose of this study was to review the available literature on the characteristics of production and the properties of parchment, to conduct the exploratory research for the new approach formation to the creation of processing technologies and identification of appropriate methods of the specific biomaterial analysis. The technological processes of modern and ancient parchment manufacturing have been chosen as the object of study, as the subject – the structure and properties of parchment made on a particular technology. The samples of modern parchment made from the cattle hides intended for the manufacture of lampshades have been analyzed in the article. To do this, the traditional physical and chemical analysis and modern methods (microscopy, mathematical statistics) have been used. It has been revealed on the basis of the study, that the parchment is a unique leather material significantly different from all other types of leather both in structure and in properties. This is due to many underlying factors (kind, age, gender, living conditions of the animals, especially of the morphological collagen structure as the main component of hide and crafted leather), as well as processing conditions. The results will be taken into account in further studies, which are planned to be carried out in the direction of improving the manufacturing technology of parchment for different purposes.

Keywords: parchment, manufacturing features, assigning, structure, properties.

УДК 675.024

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОСТІ ПРОЦЕСУ ХРОМОВОГО ДУБЛЕННЯ У ВИРОБНИЦТВІ НАТУРАЛЬНОЇ ШКІРИ

ПОТЕБЕНЬКО О.А.¹, ОХМАТ О.А.¹, ПАЛАМАРЬ В.А.²

¹ Київський національний університет технологій та дизайну

² Київський національний торговельно-економічний університет

У статті розглянуто проблеми, пов'язані з використанням хромового дубителя у виробництві натуральної шкіри. Обговорено питання безпечності натуральної шкіри як товару, з точки зору її виробництва.

Шкіряне виробництво відноситься до третього класу небезпеки через використання різних хімічних речовин. Найбільш токсичними речовинами шкіряних підприємств є сполуки хрому. При цьому в типових методиках ступінь їх відпрацювання становить в середньому 70-80%. Сьогодні шкіряні підприємства не можуть забезпечити повну очистку відпрацьованих дубильних розчинів, в результаті чого розчини накопичуються на підприємствах. Разом із відпрацьованими розчинами на заводах зростають об'єми твердих хромвміщуючих побічних відходів виробництва.

Незважаючи на вище перелічене, сьогодні заводи не можуть повністю відмовитися від використання сполук хрому. Це пов'язано з традиційністю технології, відпрацьованими методиками виконання процесу дублення, високими механічними показниками шкіри хромового дублення тощо. Основні наукові дослідження в шкіряній галузі сьогодні ведуться у напрямку впровадження ресурсозберіжних, екологічно орієнтованих, маловідходних, енергоощадних або інших видів технологій з повторним використанням побічних продуктів виробництва або стічних вод. Мета дослідження полягає у вивченні шляхів підвищення екологічності процесу хромового дублення за умови застосування альтернативних технологій.

Ключові слова: хромовий дубитель, екологізація, альтернативна технологія, шкіра, безпечність товару.

Вироби з натуральної шкіри сьогодні у тренді; їх асортимент змінюється під впливом моди. Натуральна шкіра – універсальний матеріал, з якого виготовляють верхній одяг і взуття, головні убори, біжутерію та аксесуари, галантерею та ремені тощо. Але слід пам'ятати, що натуральна шкіра – це товар широкого вжитку, що має

відповідати низці вимог. Особливо це стосується безпечності цього товару. Безпечність товару – система споживних властивостей, яка забезпечує мінімальний ризик заподіяння шкоди здоров'ю людини та довкіллю під час всього життєвого циклу продукції.

Питання безпечності, пов'язані з виробництвом натуральних шкір, мають дві основні складові: по перше – це вплив на навколишнє середовище самого шкіряного виробництва; по друге – це вплив власне шкіряних виробів на екологію людини.

Проблеми, що виникають при очищенні стічних вод шкіряних підприємств безпосередньо пов'язані з недостатнім рівнем технологій і невисоким, за сучасними мірками, ступенем використання хімічних сполук, що застосовуються для виробництва шкір.

Щодо другої складової, то значна частина шкіряних матеріалів використовуються у виробництві товарів, які при експлуатації безпосередньо (I категорія) або через проміжний шар (II категорія) контактують з поверхнею тіла людини (наприклад, взуття, рукавички, головні убори, ремінці для годинників тощо). В зв'язку з цим шкіряні матеріали повинні бути безпечними для здоров'я людини і не створювати небезпеку функціонуванню організму, особливо при ходьбі, активному русі або в широкому температурному інтервалі.

По кількості відходів, які можуть забруднювати навколишнє середовище, шкіряне виробництво займає одне з перших місць (після будівництва, виробництва виробів із пластмас та побутової життєдіяльності). На переробку однієї тони сировини галузь витрачає близько 80 м³ води, стільки ж забруднених стоків потрапляє в каналізацію шкіряних заводів. [1]. В процесі виробництва натуральної шкіри тільки близько 50 % маси сировини переходить безпосередньо в шкіру, решта – побічні продукти та відходи виробництва. Саме екологічні аспекти протягом останніх років є визначальними для вдосконалення і розробки нових сучасних дубильних процесів шкіряного виробництва [2].

Постановка завдання

Одним з основних процесів виробництва натуральної шкіри є дублення, при якому шкірі надаються певні експлуатаційні властивості з одночасним формуванням структури дерми. Традиційні технології виробництва шкір передбачають використання хромових дубильних солей.

Широке використання хромового дубителя пов'язано з простотою технології, надійністю традиційного процесу, високими технологічними та експлуатаційними властивостями шкір хромового дублення, можливістю виробництва товарів різного асортименту [3].

Мета дослідження полягає у вивченні шляхів підвищення екологічності процесу хромового дублення за умови застосування альтернативних технологій.

Об'єкти та методи досліджень

Аналіз статистичних даних свідчить, що шкіряна промисловість щорічно використовує 65 тис. тонн сполук хрому. За даними BLMRA (British Leather Manufacturers Research Association) з вказаної кількості тільки 20 тис. тонн переходить в готові шкіри, інша частина – це відходи, серед яких 25 тис. тонн зливається з відпрацьованими рідинами.

В екологічному стандарті «ЕКО-ТЕХ-100» допустимий вміст сполук хрому (III) в текстильних виробах, що контактують зі шкірою людини, не повинен перевищувати 2,0 мг / кг (для дитячих товарів - 1,0 мг / кг), а в хромовій шкірі, отриманій за традиційною (типовою) технологією, вміст сполук хрому становить 7,3 мг / кг [4].

Для визначення ступеня забруднення природних водойм хімічними речовинами-забруднювачами користуються величиною граничнодопустимої концентрації (ГДК).

ГДК сполук хрому (III) у водоймах складає 0,5 мг / л, а ГДК сполук хрому (VI) – 0,1 мг / л. Отже, ГДК трьохвалентного хрому в п'ять разів вище, ніж сполук шестивалентного хрому, але враховуючи можливі перетворення Cr (III) в Cr (VI) в умовах природних водойм за наявності кисню, під дією світла (особливо УФ випромінювання), можна охарактеризувати процес хромового дублення як екологічно небезпечний [2]. Для людини токсична дія сполуки хрому може проявитися в різних алергічних реакціях, погіршенні обміну речовин, серцево-судинних функцій, зміни складу печінки і нирок людини [4].

Міжнародною Фінансовою корпорацією «IFC» розроблено «Керівництво з охорони навколишнього середовища, здоров'я та праці» [5], що регламентує обмежене використання сполук хрому в шкіряній промисловості. А саме:

1. Використання альтернативних агентів дублення замість хрому або в комбінації з ним;
2. Відмова від використання шестивалентного хрому;
3. Повторне використання відпрацьованих розчинів після хромування (хромового дублення з використанням обмеженої кількості солей хрому);
4. Уникнення використання хрому, оскільки він може сорбуватися на поверхні органічних речовин різних розмірів і не випадати в осад;
5. Відмова від знищення шламів хромового дублення за допомогою спалювання, оскільки в лужному середовищі в присутності надлишку кисню можливий перехід трьохвалентного хрому в більш токсичну форму – шестивалентний хром.

Результати та їх обговорення

Для зменшення екологічного навантаження на довкілля хромового дублення та підвищення безпеки натуральних шкір як товару існують три базові підходи [2].

Перший стосується раціонального використання хромових технологій та корегування параметрів їх виконання, що дозволить зменшити витрати сполук хрому в процесі дублення. Підхід може бути реалізований шляхом зміни параметрів технологічних процесів (основність солей хрому для дублення, рівень рН, температура процесу, заміна процесу пікелювання емульсійною обробкою тощо), а також шляхом використання допоміжних речовин, наприклад маскувальних агентів (наприклад, мурашина та фталева кислоти, форміат натрію тощо) і речовин, що сприяють максимальній фіксації солей хрому білками дерми (наприклад, оксид магнію та його похідні). Найпоширенішими шляхами реалізації першого підходу сьогодні є використання безпикельних технологій та маскувальних агентів. Суть таких обробок – зниження реакційної здатності активних груп колагену дерми на початку процесу дублення для забезпечення швидкої та рівномірної дифузії сполук хрому в товщу дерми. Для зниження реакційної здатності колагену дерми, зазвичай, використовують або екранування активних груп колагену хімічними реагентами, які мають низьку спорідненість до білка, або зневоднювання голини перед процесом дублення. В результаті ступінь поглинання сполук хрому з робочих розчинів зростає на 10-12% (у порівнянні з традиційними технологіями).

Другий підхід стосується використання хромзберігаючих технологій комбінованого дублення, які передбачають часткову заміну сполук хрому іншими мінеральними або органічними дубителями. В якості альтернативних дубителів-замінників можуть бути використані сполуки цирконію (IV), титану (IV), алюмінію (III), рослинні та синтетичні дубителі, альдегіди тощо.

Третій підхід включає розробку технологій безхромового дублення. Наприклад, технологія дублення глутаровим альдегідом. Або безхромова технологія альдегід-кремній-танідно-алюмінієвого дублення [6].

Найкращою альтернативою сьогодні була б реалізація третього підходу – повна заміна сполук хрому солями інших металів або органічними сполуками, що проявляють дубильну дію. Але на жаль вказані сполуки, маючи дубильну дію, не можуть забезпечити високу гідротермічну стійкість шкіри.

Для зменшення екологічного навантаження на довкілля в результаті проведення хромового дублення підприємства найчастіше ідуть шляхом використання хромзберігаючих технологій комбінованого дублення. Технології передбачають часткову заміну сполук хрому альтернативними дубителями.

Альтернативними (ресурсозбережними) на сьогодні технологіями є:

- екологічно безпечна технологія дублення шкіряного напівфабрикату [7] основним карбонатом цирконію [8]. За умови реалізації технології отримують еластичну шкіру світло сірого забарвлення з мінімальним вмістом оксиду хрому. Зважаючи на наявність на території України покладів основного карбонату цирконію (на відміну від хромвміщуючої сировини) запропонована технологія є доцільною з практичної точки зору;

- технологія обробки шкір мінерального дублення, що включає обробку нейтральної (знезоленої, м'якшеної) голини емульсією окиснених жирів перед процесом дублення сульфатотитанілатом амонію або карбонатом цирконію. Спосіб дає змогу повністю виключити застосування сполук хрому у технологічному циклі, а значить і зменшити екологічне навантаження шкіряного заводу на навколишнє середовище [9];

- технологія виробництва лимарно-сідельних шкір, що передбачає альдегід-танідне дублення. Для дублення використовуються таніди мімози, після проведення попередньої обробки глутаровим альдегідом, який і замінює сполуки хрому. Відсутність сполук хрому у стічних водах покращує біодеградацію інших речовин. До екологічних переваг такої безхромової технології слід також віднести і можливість більш ефективного використання білкових відходів, які не містять сполук хрому. Впровадження розробленої технології дозволить прискорити і здешевити очищення стічних вод і, тим самим, покращити екологію довкілля [10]. Це ж стосується і попередньо описаної технології;

- технологія альдегід-кремній-хром-алюмінієвого дублення хутрової овчини із мінімізованою витратою сполук хрому для отримання напівфабрикату стійкого до дії поту і прання, з підвищеною гідротермічною стійкістю для виготовлення медичних виробів [11];

- технологія [12], що включає підготовку голини до дублення у розчині фосфоровмісних сполук (сульфат тетраакис-гідроксиметилфосфонію); власне дублення здійснюють за допомогою органічних дубителів (танідів мімози або танідів тари) та сполук алюмінію. Технологія пропонується для виробництва ортопедичних та протезних шкір, вимоги до безпечності яких особливо суворі;

- технологія хромового дублення одягових шкір, за умови використання полімерного матеріалу нового покоління (похідної малеїнової кислоти). При високій якості шкіри, тривалість процесу дублення скорочується в 3 рази, витрата дубителя знижується на 25 %, а його вибирання з розчину підвищується на 28 % у порівнянні з типовими технологіями хромового дублення [13].

Висновки. Використання хромового дубителя у виробництві натуральної шкіри залишається серйозною екологічною проблемою, яка не має на сьогоднішній день достатньо ефективного розв'язання.

Не зважаючи на велику кількість наукових розробок і досліджень, альтернативні технології дублення не знайшли широкого застосування на вітчизняних підприємствах. Слід також зауважити, що при вирішенні екологічних проблем, пов'язаних із

технологією виробництва, та підвищенням безпечності шкіряних товарів, необхідно зберегти високу якість та унікальні властивості натуральних шкір (паро- та повітропроникність, високий модуль пружності та міцність, стійкість до багаторазового вигину, світлостійкість, здатність до багаторазового намочання та висушування без втрати форми виробу і т.д.).

Використовувані сьогодні підприємствами ресурсозбережні технології хромового дублення, спрямовані в першу чергу на отримання шкіряної продукції із специфічними властивостями (наприклад, еко-шкіра), а лише потім – на зниження екологічного навантаження на навколишнє середовище/

ЛІТЕРАТУРА:

1. Mass balance in leather processing. US/RAS/92/120. Regional programme for pollution control in the tanning industry in South East Asia / United Nations Industrial Development Organization. 2000, 27 p.
2. Плаван В. П. Пути повышения экологичности процесса дубления кож / Плаван В. П., Данилкович А. Г., Павлова М. С. // Эко-технологии и ресурсозбережение. – 2007. – №3. – С. 52-56.
3. Дослідження хромового дублення із застосуванням полімерного матеріалу – похідної малеїнової кислоти : Електронний ресурс – Режим доступу: http://fullref.ru/job_6276e8246faea515f420b7ca69394592
4. Паламарь В. А. Пути повышения безопасности натуральных кож / Паламарь В. А., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. // Материалы X международной научно-практической конференции [«Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование»], (Улан-Уде, Россия, 25-30 августа 2014). – Улан-Уде.: Изд-во ВСГУТУ, 2015. – С. 80-86.
5. IFC. Міжнародна фінансова корпорація / Керівництво з охорони навколишнього середовища, здоров'я та праці. – Режим доступу : http://www.ifc.org/wps/wcm/connect/7791eb0048865978b93efb6a6515bb18/Tanning+and+Leather+Finishing+Final_p.d?CASHEID=7791eb0048865978b93efb6a6515bb18&MOD=AJPERES
6. Патент на винахід UA 92259. Спосіб обробки шкір / Плаван В. П., Данилкович А. Г. : № a200902548; Заявл.23.03.2009; Опубл. 11.10.2010. Бюл. № 19.
7. Патент на винахід UA 36750. Спосіб дублення шкіри для верху взуття / Охмат О. А., Цеменко Г. В., Журавський В. А. : № 2000020582; Заявл.02.02.2000; Опубл. 16.04.2001. Бюл. № 3.
8. Патент на винахід UA 27610. Мінеральний дубитель на основі сполук цирконію / Данилкович А. Г., Журавський В. А., Мокроусова О. Р., Цеменко Г. В., Кернер С. М. : № 96124502; Заявл.02.12.1996; Опубл. 15.09.2000. Бюл. № 4.
9. Патент на винахід UA 71163. Спосіб одержання шкір мінерального дублення / Андреева О. А., Горбачов А. А., Романь О. С., Кернер С. М. : № 20031110155; Заявл.11.11.2003; Опубл. 15.11.2004. Бюл. № 11.
10. Плаван В. П. Розробка технології альдегід-танідного дублення // Вісник КНУТД. – 2005. – № 6. – С. 82-89.
11. Наукові основи технологій органічно-мінерального дублення виробництва шкіри та хутра з поліпшеними властивостями : Електронний ресурс – Режим доступу : http://fullref.ru/job_6276e8246faea515f420b7ca69394592
12. Патент на винахід UA 97525. Спосіб обробки шкір / Плаван В. П., Данилкович А. Г., Ліщук В. І. : № a200913487; Заявл. 24.12.2009; Опубл. 27.02.2012. Бюл. № 4.
13. Технології та дизайн / Дослідження процесу хромового дублення із застосуванням полімерного матеріалу – похідної малеїнової кислоти. – Режим доступу : <http://er.knutd.com.ua/handle/123456789/1273>

АННОТАЦІЯ

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧНОСТИ ПРОЦЕССА ХРОМОВОГО ДУБЛЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВО НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ

В статье рассмотрены проблемы, связанные с использованием хромового дубителя в производстве натуральной кожи. Обсуждены вопросы безопасности натуральной кожи как товара, с точки зрения ее производства.

Кожевенное производство относится к третьему классу опасности из-за использования различных химических веществ. Наиболее токсичными веществами кожевенных предприятий являются соединения хрома. При этом в типичных методиках степень их обработки составляет в среднем 70-80%. Сегодня кожевенные предприятия не могут обеспечить полную очистку отработанных

дубильных растворов, в результате чего растворы накапливаются на предприятиях. Вместе с отработанными растворами на заводах растут объёмы твёрдых хромсодержащих побочных продуктов производства.

Несмотря на вышперечисленное, сегодня заводы не могут полностью отказаться от использования соединений хрома. Это связано с традиционностью технологии, отработанными методиками выполнения процесса дубления, высокими механическими показателями кожи хромового дубления и тому подобное. Основные научные исследования в данной области сегодня ведутся в направлении внедрения ресурсосберегающих, экологически ориентированных, малоотходных, энергосберегающих и других видов технологий с повторным использованием побочных продуктов производства или сточных вод. Цель исследования заключается в изучении возможности повышения экологичности процесса хромового дубления при условии применения альтернативных технологий.

Ключевые слова: хромовый дубитель, экологизация, альтернативная технология, кожа, безопасность товара.

ANNOTATION

WAYS OF IMPROVING THE CHROME TANNING ECOLOGY IN LEATHER PRODUCTION

The article discusses the problems associated with the use of chrome tanning agents in the leather production. It has investigated the safety of leather goods, in terms of its production.

Leather production belongs to the third class of danger because of various chemicals used. The most toxic tannery substances are chromium compounds. The average degree of their use in typical production is 70-80%. Today leather factories cannot provide full waste utilization of tanning materials, as a result of this they accumulate in the workplace. Along with this there's an increase in number of chrome solid wastes on factories. Despite the above mentioned, factories cannot completely eliminate the use of chromium compounds now. This is the traditional technology of tanning process with high mechanical leather performances made by chrome tanning and etc. Basic researches in the leather industry are directed towards introducing resource-saving, environmentally oriented, low-waste, energy-saving technologies, by-product reuse or manufacturing waste water. The purpose of the study is to explore ways of improving the environmental performance of chrome tanning process by providing alternative technologies.

Keywords: chrome tanning agents, ecologization, alternative technology, leather, safety products.