

Monika Flisek, Ogólnopolska Izba Przemysłu Skórzanego, Radom, Polska

biuro@oibs.pl

Bogusław Woźniak, OIBS ITEE, Radom, Polska

bowo@go2.pl (corresponding author)

Christian Schadewell, Pruf und Forshung Institut, Pirmasens, Niemcy,

christian.schadewell@pfi-biotechnology.de

**BADANIA NAD MOŻLIWOŚCIĄ UTYLIZACJI CHROMOWYCH ODPADÓW GARBARSKICH POPRZEZ ODZYSK CHROMU I PRODUKCJĘ BIOGAZU.**

*Investigations on utilisation chromium tanned leather residues by chrome recovery and biogas production*

Produkcja skór jest przemysłem mocno zanieczyszczającym środowisko. . Kwestie ochrony środowiska w garbarni odnoszą się m.in. do zapobiegania emisjom (zanieczyszczeń) do wody, powietrza i gleby oraz ich kontroli. W procesach wykorzystuje się wiele środków chemicznych, z których niektóre mogą wymagać specjalnego oczyszczania ścieków. Skutki dla środowiska, które należy uwzględniać w przypadku każdej garbarni obejmują nie tylko ładunek i stężenie klasycznych zanieczyszczeń, ale także stosowanie pewnych substancji chemicznych, np. biocydów, surfaktantów i rozpuszczalników organicznych. Ponadto, zanieczyszczenia gleby i wód gruntowych mogą być spowodowane przez przypadkowe emisje, wycieki i przecieki z niektórych garbników, jak również w wyniku obróbki ścieków i odpadów.

Około 20 - 25% surowca (solonego) wagi bydlęcej jest przekształcana na skóry; w przypadku skór owiec lub kóz zakres ten wynosi 12 - 15%, w oparciu o surowe skóry solone. W przypadku produkcji samej skóry proporcje te wynoszą około 65%. Część materii organicznej, która nie została przekształcona w produkt może zostać odzyskana jako użyteczne produkty uboczne, jednak reszta materii będzie stanowić odpady stałe lub ścieki. Przetwarzanie 1 tony surowych skór generuje około 600 kg odpadów stałych i 15-50 m3 ścieków zawierających około 250 kg ChZT i 100 kg BZT

Do procesu dodaje się około 500 kg środków chemicznych. Ilości i jakości emisji i odpadów wytwarzanych przez garbarnie w dużej mierze zależy od rodzaju skóry jaka jest produkowana, źródeł skór i stosowanych technik. Spośród wszystkich garbarni , 80-90% stosuje sole chromu (III) w procesach garbowania. Chrom (III) nie jest wymieniony w załączniku X do Ramowej Dyrektywy Wodnej 2000/60/WE po jej zmianach przez dyrektywę 2008/105/WE w sprawie substancji priorytetowych. Odpady garbarskie zawierające chrom (III) nie znajdują się w europejskim wykazie odpadów niebezpiecznych, ponieważ nie posiadają charakterystyk niezbędnych do zakwalifikowania ich jako odpady niebezpieczne. Chrom (VI) nie jest używany w garbarstwie . Ze względów bezpieczeństwa produktów garbarze w Europie stosują szczególne środki ostrożności, aby zapobiec utlenianiu chromu (III) do chromu (VI) w skórze podczas produkcji. Garbniki chromowe zastępuje się w ograniczonym stopniu ponieważ nie znaleziono alternatywnych środków pozwalających na produkcję skóry o takich samych właściwościach

Większość etapów operacji garbarskich jest wykonywanych w wodzie. W związku z tym, ścieki są jednym z głównych problemów w garbarni. Nieprzetworzone ścieki charakteryzują się wysokim chemicznym i biochemicznym zapotrzebowaniem na tlen oraz wysoką zawartością soli i procesowych środków chemicznych. Dane na ten temat należy interpretować w kontekście przetworzonej masy skóry, a stężenia należy omawiać w odniesieniu do masy. Duże różnice w stężeniach mogą wystąpić z powodu różnego zużycia wody i rodzaju procesu. Garbarnie w Europie zwykle odprowadzają ścieki do dużych oczyszczalni ścieków, a mianowicie do miejskich oczyszczalni ścieków albo oczyszczalni działających na potrzeby dużych klastrów przemysłu skórzanego. Większość garbarni odprowadzających ścieki do kanalizacji posiada jakąś formę zakładowej instalacji oczyszczania ścieków prowadzącej zarówno obróbkę wstępną jak biologiczne oczyszczanie

Odpady z przemysłu garbarskiego są utylizowane wraz z konwencjonalnymi odpadami, które w zależności od kraju są składowane lub spalane. W taki sposób, znajdujące się w odpadach związki chromu i metali ciężkich zawracane są do środowiska naturalnego negatywnie wpływając na ekosystem. Dlatego istotnym zagadnieniem jest poszukiwanie metod umożliwiających odzysk chromu i jego ponowne wykorzystanie do garbowania skór.

W celu opracowania nowych technologii utylizacji odpadów garbarskich podjęto działania w ramach międzynarodowego projektu, dofinansowanego z środków Unii Europejskiej w ramach 27 Inicjatywy CORNET, pod tytułem: Innowacyjna technologia waloryzacji chromowych odpadów garbarskich oparta na ekstrakcji białek, odzysku chromu i produkcji biogazu (*New valorisation pathway for chromium tanned leather residues by a combination of protein extraction, chrome recovery and biogas production),* akronim LeatherProBio

Celem projektu jest opracowanie nowych technologii recyklingu związków chromu  
z odpadów garbarskich oraz ich ponownego wykorzystanie do procesu garbowania surowych skór zwierzęcych. Takie działanie umożliwi zminimalizowanie negatywnego wpływu przemysłu garbarskiego na środowisko, a także wykorzystanie biotechnologicznych metod do zagospodarowania biomasy w celu odzysku energii. Dla osiągnięcia celu projektu zawiązano międzynarodowe konsorcjum, w skład którego weszły trzy jednostki: Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V (PFI) - Niemcy, Ogólnopolska Izba Branży Skórzanej z siedzibą w Radomiu (OIBS), Polska i Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Technologii Eksploatacji (ITEE) , Radom, Polska. Przewiduje się, że reprezentatywne próbki odpadów garbarskich zostaną scharakteryzowane pod kątem różnego rodzaju parametrów fizyko-chemicznych z wykorzystaniem zaplecza aparaturowego ITEE. Zrealizowanie zaplanowanych działań umożliwi dobranie warunków ekstrakcji chromu  
z odpadów stałych oraz oddzielenie związków organicznych za pomocą odpowiedniego procesu dezintegracji, tzw. hydrolizy termicznej (TPH), która jest procesem opracowanym  
i opatentowanym przez PFI. Produktami proponowanego procesu są dwie fazy (ciekła  
i stała), które zostaną poddane dalszej obróbce. W wyniku przeprowadzonych badań wstępnych stwierdzono możliwość regulowania stężeniem chromu obecnego zarówno  
w fazie ciekłej jak i stałej przy użyciu odpowiednio dobranych warunków procesu TPH.  
W ramach prac zaplanowanych przez PFI zbadana zostanie także możliwość wykorzystanie organicznej biomasy do produkcji biogazu, który może zostać wykorzystany na cele energetyczne. W kolejnym etapie prac zaplanowanych do realizacji przez ITEE opracowane zostaną warunki innowacyjnych procesów (chemicznych, termicznych, membranowych) umożliwiających odzysk chromu z obu faz powstających w wyniku termicznej hydrolizy garbarskich odpadów stałych. Opracowana technologia utylizacji zostanie sprawdzona, poprzez wykonanie pod nadzorem ITEE oraz OIBS testów weryfikacyjnych w warunkach przemysłowych pozwalających ocenić możliwości powtórnego wykorzystania chromu odzyskanego z odpadów garbarskich. W tym celu zaplanowano zrealizowanie szeregu analiz jakościowo-ilościowych odzyskanego garbnika chromowego, wytworzenie różnego rodzaju materiałów skórzanych z jego użyciem oraz przeprowadzenie porównawczych badań materiałowych. W ramach prac zaplanowanych do realizacji przewiduje się również studium wykonalności i ocena cyklu życia, a także rozpowszechnianie wyników projektu wśród szczególnie zainteresowanych wynikami projektu małych i średnich przedsiębiorstw garbarskich (MŚP). Efektem końcowym projektu będzie innowacyjna technologia waloryzacji chromowych odpadów garbarskich, która umożliwi ekstrakcję białek, odzysk chromu i produkcję biogazu.

Pierwsze etapy realizacji projektu pozwoliły ocenić aktualną sytuację w zakresie utylizacji odpadów produkcyjnych w przemyśle garbarskim w Polsce. Analizy dokonano na podstawie badań ankietowych 53 zakładów, rozmieszczonych w różnych częściach Polski.

**Uzyskano następujące dane:**

**WARSZTAT MOKRY**

Ilość wody zużywanej na przerób 1 tony skór

Podane wartości zużycia wody w procesach produkcyjnych warsztatu mokrego znacznie się od siebie różniły. Wartości skrajne to 1,5 m3 i 8 m3 wody zużywanej na 1 tonę skóry surowej. Średnia z wartości podanych w ankietach wyniosła 2,7 m3.

Tak duże rozbieżności wynikają przede wszystkim z różnego rodzaju przerabianych skór. Mają one różny stopień zasolenia i wymagają do rozmaczania i wypłukania różnych ilości wody. Nie bez znaczenia jest też wyposażenie techniczne garbarni i rodzaj używanych bębnów. Konstrukcje stare, bardziej wyeksploatowane nie sprzyjają oszczędnemu gospodarowaniu wodą.

**AKTUALNY SPOSÓB ZAGOSPODAROWANIA ŚCIEKÓW**

Rysunek 1. Zagospodarowanie ścieków z warsztatu mokrego

Obecnie wśród ankietowanych garbarni dominującym sposobem zagospodarowania ścieków powstających w trakcie procesów obróbki skóry na warsztacie mokrym jest ich odbiór z zakładu przez wyspecjalizowaną firmę zewnętrzną. Nie wszystkie garbarnie udzieliły odpowiedzi na to pytanie, ale wśród respondentów tylko 2 garbarnie średniej wielkości deklarowały posiadanie własnej instalacji do zbierania ścieków powstających w tej fazie obróbki skór. Ścieki te kierowane są następnie do odstojników przy oczyszczalni mechanicznej.

Nie wszystkie garbarnie zgodziły się udzielić informacji o kosztach ponoszonych podczas zagospodarowania ścieków.. Wśród uzyskanych odpowiedzi panuje dość duża rozbieżność. Podawane są wartości od 25 do 80 Euro (w przeliczeniu) za 1 m3 ścieków. Takie rozbieżności wynikają zapewne z różnych cenników firm zewnętrznych odbierających ścieki, które z pewnością różnią się w poszczególnych rejonach kraju, a także od ilości odbieranych ścieków i specjalnych warunków podpisanych porozumień.

**RECYKLING WODY**

Spośród uzyskanych odpowiedzi, tylko 6 garbarni zadeklarowało zawracanie wody do ponownego procesu produkcyjnego. Ilość zawracanej wody nie przekracza 30% świeżej wody wprowadzanej do procesu. Najczęstszą wskazywaną przyczyną, dla której nie jest stosowany recycling wody, lub jest stosowany w niewielkim stopniu, jest znaczne zanieczyszczenie wody odpadowej. Ze względu na obecność zanieczyszczeń i soli wypłukanych ze skór garbarnie unikają ponownego wykorzystania wody odpadowej w procesach warsztatu mokrego.

**ILOŚĆ ODPADÓW STAŁYCH POWSTAJĄCYCH PODCZAS PRZEROBU 1 TONY SKÓR**

Podane wartości ilości powstających odpadów stałych w procesach produkcyjnych warsztatu mokrego znacznie się od siebie różniły. Wartości skrajne to 200 kg i 600 kg odpadu stałego na 1 tonę skóry surowej. Średnia z wartości podanych w ankiecie wyniosła 350 kg.

Tak duże rozbieżności wynikają przede wszystkim z różnego rodzaju przerabianych skór. Ilość powstających odpadów stałych zależy również od jakości surowca – od ilości skóry, którą trzeba odciąć jako nieużyteczną wskutek uszkodzeń, dziur i blizn. Zależy też od grubości przerabianego materiału oraz wyposażenia technicznego zakładu.

**RODZAJE POWSTAJĄCYCH ODPADÓW STAŁYCH**

Rysunek 2. Udział procentowy odpadów stałych

Analizując skład odpadów stałych, powstających przy w tym etapie obróbki skóry surowej widać, że największy udział mają strużyny i cyplowiny, powstające przy okrawaniu skór.

Aktualny sposób zagospodarowania odpadów stałych

Rysunek 3. Metody zagospodarowania odpadów stałych

Obecnie wśród ankietowanych garbarni dominującym sposobem zagospodarowania odpadów stałych powstających w trakcie procesów obróbki skóry jest ich odbiór z zakładu przez wyspecjalizowaną firmę zewnętrzną. Nie wszystkie garbarnie udzieliły odpowiedzi na to pytanie, ale wśród respondentów tylko 3 garbarnie średniej wielkości deklarowały posiadanie własnej instalacji do odpadów stałych powstających w tej fazie obróbki skór. Niezależnie od odbioru przez firmę zewnętrzną w ok. połowie ankietowanych garbarni prowadzących proces od tego etapu odpady stałe są przygotowywane do odbioru przez ich prasowanie i belowanie. Ułatwia to odbiór i zmniejsza opłaty, ponoszone przez garbarnię na rzecz firmy zewnętrznej.

Informacji na temat kosztów nie udzieliły wszystkie garbarnie. Wśród odpowiedzi nie było drastycznych różnic, wszyscy respondenci podawali koszt w granicach 90- 120 Euro (w przeliczeniu) za tonę odpadu.

Uwzględniając rosnące koszty, ponoszone przez garbarnie, związane z utylizacją odpadów, opracowanie nowej technologii, umożliwiającej choćby częściowy odzysk chromu i energii zawartej w odpadach jest interesującym rozwiązaniem dla przemysłu.



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| L:\Technikum\7 Abteilung\2 Mitarbeiter\Michael M\Bilder\Logos\PFI_Biotechnology_CMYK_300dpi.jpg  Dipl.-Ing. (FH) Christian Schadewell  **Prüf- und Forschungsinstitut**  **Pirmasens e.V.**  Marie-Curie-Str. 19  66953 Pirmasens, Germany  [christian.schadewell@pfi-biotechnology.de](mailto:christian.schadewell@pfi-biotechnology.de) | L:\Technikum\1 Forschungsprojekte\2 Laufend\2020 LeatherProBio mit ITEE\5_Webpage\L-itee.jpg  Mgr inż. Maciej Życki  **Sieć Badawcza Łukasiewicz -**  **Instytut Technologii Eksploatacji**  ul. Pulaskiego 6/10  26-600 Radom, Poland  [anna.kowalik-klimczak@itee.radom.pl](mailto:anna.kowalik-klimczak@itee.radom.pl) | Mgr inż. Monika Flisek  **Ogólnopolska Izba Branzy Skórzanej**  Ul .Prof. Wlodzimierza  Krukowskiego 1  26-609 Radom, Poland  biuro@oibs.pl |

Przedstawiciele Ogólnopolskiej Izby Branży Skórzanej Monika Flisek

Bogusław Woźniak, uczestniczyli w konferencji na Ukrainie.

