



Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik (BAT) dla

# Garbowanie skór

**Dyrektywa 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych  
(Zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola)**

**WSPÓLNE CENTRUM BADAWCZE  
Instytut Perspektywicznych Studiów Technologicznych  
Dział "Zrównoważona Produkcja i Konsumpcja"  
Europejskie Biuro IPPC  
2013 r.**



Joint  
Research  
Centre

Misją JRC-IPTS jest zapewnienie podyktowanego potrzebami użytkowników wsparcia dla procesu kształtowania polityki Unii Europejskiej poprzez opracowanie naukowych odpowiedzi na wyzwania polityczne o wymiarze zarówno społeczno-gospodarczym, jak i naukowym/technologicznym.

## **Podziękowania**

Niniejszy raport został opracowany przez Europejskie Biuro Zintegrowanego Zapobiegania Zanieczyszczeniom i ich Kontroli (EIPPCB) przy Wspólnotowym Centrum Badawczym Komisji Europejskiej - Instytut Perspektywicznych Studiów Technologicznych (IPTS), działające pod nadzorem Pana Serge'a Roudiera (Kierownika europejskiego biura IPPC) i Luisa Delgado (szefa Działu „Zrównoważona Produkcja i Konsumpcja”).

Autorami niniejszego dokumentu referencyjnego (BREF) są Pan Stefan Rydin, Pan Michael Black, Pan Bianca Maria Scalet oraz Pan Michele Canova.

Niniejszy dokument sporządzono w ramach wdrażania dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych (2010/75/UE) i odzwierciedla on wymianę informacji przeprowadzoną zgodnie z art. 13 dyrektywy w sprawie garbowania skór.

Najwięcej informacji wniosły następujące państwa członkowskie UE: Austria, Dania, Finlandia, Francja, Niemcy, Włochy, Holandia, Hiszpania, Szwecja oraz Wielka Brytania. Ponadto informacji dostarczyło COTANCE, Europejska Konfederacja Producentów Skór i Odzieży Skórzanej, oraz Europejskie Biuro Ochrony Środowiska (European Environmental Bureau), które reprezentuje organizacje pozarządowe zajmujące się ochroną środowiska.

Cały zespół EIPPCB miał swój wkład w opracowywanie niniejszego dokumentu oraz prowadził jego recenzję.

Niniejszy dokument jest jednym z serii przedstawionych poniżej przewidywanych dokumentów (nie wszystkie z poniższych istnieją w trakcie opracowywania niniejszego dokumentu):

<b>Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik (BAT)</b>	<b>Kod</b>
Przemysłu ceramicznego	CER
Wspólnych systemów oczyszczania ścieków i gazów odlotowych oraz zarządzania nimi w sektorze chemicznym	CWW
Emisji z miejsc magazynowania	EFS
Efektywności energetycznej	ENE
Przemysłu przetwórstwa metali żelaznych	FMP
Przemysłu spożywczego, napojów i mleczarskiego	FDM
Przemysłowych systemów chłodzenia	ICS
Intensywnego chowu drobiu i świń	IRPP
Produkcji żelaza i stali	I&S
Dużych obiektów energetycznego spalania	LCP
Wielkotonażowej produkcji związków nieorganicznych - amoniaku, kwasów i nawozów sztucznych	LVIC-AAF
Wielkotonażowej produkcji związków nieorganicznych - stałych i innych	LVIC-S
Wielkotonażowej produkcji związków organicznych	LVOC
Gospodarki odpadami przeróbczymi i skałą płonną rud w górnictwie	MTWR
Przemysłu szklarskiego	GLS
Produkcji związków organicznych głęboko przetworzonych	OFC
Przemysłu metali nieżelaznych	NFM
Produkcji cementu, wapna i tlenku magnezu	CLM
Przemysłu chloro-alkalicznego	CAK
Produkcji polimerów	POL
Przemysłu celulozowo-papierniczego	PP
Produkcji związków nieorganicznych specjalnego przeznaczenia	SIC
Rafinerii olejów mineralnych i gazu	REF
Rzeźni i Przetwórstwa Produktów Ubocznych Pochodzenia Zwierzęcego	SA
Kuźni i odlewni	SF
Powierzchniowej obróbki metalu i materiałów z tworzyw sztucznych	STM
Obróbki powierzchniowej z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych	STS
<i>Garbowania skór</i>	<i>TAN</i>
Przemysłu tekstylnego	TXT
Spalarni odpadów	WI
Przemysłu przetwarzania odpadów	WT
Konserwacji drewna i produktów z drewna produktami chemicznymi	WPC
Produkcji płyt drewnopochodnych	WBP
<b>Dokument referencyjny</b>	

Ekonomika i efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska	ECM
Ogólne zasady monitoringu	MON

Elektroniczne wersje projektu i końcowych wersji tych dokumentów są publicznie dostępne i mogą być pobrane ze strony: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/>.

# WSTĘP

## 1. Status dokumentu.

Jeśli nie określono inaczej, wszystkie odniesienia do dyrektywy znajdujące się w tym dokumencie dotyczą dyrektywy 2010/75/UE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (wersja przekształcona).

Dokument referencyjny (BREF) dot. oryginalnych najlepszych dostępnych technik (BAT) w zakresie garbowania skór został przyjęty przez Komisję Europejską w 2003 roku. Niniejszy dokument powstał w wyniku przeglądu oryginalnego dokumentu referencyjnego (BREF), który rozpoczął się w kwietniu 2007 r.

Niniejszy dokument referencyjny BAT dot. garbowania skór stanowi część serii dokumentów odzwierciedlających wyniki wymiany informacji pomiędzy państwami członkowskimi Unii Europejskiej, zainteresowanymi branżami, organizacjami pozarządowymi promującymi ochronę środowiska oraz Komisją, opracowania, dokonania przeglądu oraz, w razie potrzeby, aktualizacji dokumentów referencyjnych BAT jak przewidziano w art. 13 ust. 1 dyrektywy. Niniejszy dokument został opublikowany przez Komisję Europejską zgodnie z art. 13 ust. 6 dyrektywy.

Jak określono w art. 13 ust. 5 dyrektywy, decyzja wykonawcza Komisji 2013/84/UE ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) zawartych w rozdziale 5 została przyjęta 11 lutego 2013 r. i opublikowana w dniu 16 lutego 2013 r.<sup>1</sup>

## 2. Uczestnicy wymiany informacji

Zgodnie z wymogami art. 13 ust. 3 dyrektywy, Komisja ustanawia forum złożone z przedstawicieli państw członkowskich, zainteresowanych branż i organizacji pozarządowych promujących ochronę środowiska (Decyzja Komisji z dnia 16 maja 2011 ustanawiająca forum wymiany informacji na mocy artykułu 13 Dyrektywy 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (2011/C 146/03), Dz.U. C 146 z 17.05.2011, str. 3).

Członkowie Forum wyznaczają ekspertów technicznych tworzących techniczną grupę roboczą będącą głównym źródłem informacji potrzebnych do przygotowania niniejszego dokumentu. Prace technicznej grupy roboczej były prowadzone przez europejskie biuro IPPC (Wspólne Centrum Badawcze Komisji).

## 3. Struktura i treść dokumentu

Rozdziały 1 i 2 zawierają ogólne informacje na temat garbowania skór, procesów przemysłowych i technik stosowanych w tym sektorze.

Rozdział 3 zawiera dane i informacje dotyczące efektywności środowiskowej czynnych w czasie sporządzania niniejszego dokumentu instalacji z tego sektora w zakresie bieżących emisji, zużycia i charakteru surowców, zużycia wody, wykorzystania energii i wytwarzania odpadów.

---

<sup>1</sup> Dz.U. L 45, 16.02.2013, s.13.

Rozdział 4 bardziej szczegółowo opisuje techniki mające na celu zapobieganie lub, jeżeli nie jest to możliwe, zmniejszenie oddziaływania na środowisko instalacji z tego sektora, które uwzględniono przy określaniu BAT. W stosownych przypadkach informacje te obejmują poziomy efektywności środowiskowej (np. poziomy emisji i zużycia), które mogą zostać osiągnięte przy zastosowaniu wymienionych technik, związanego z nimi monitorowania i kosztów oraz pozostałe kwestie w zakresie wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska związane z powyższymi technikami.

Rozdział 5 przedstawia wnioski na temat BAT zdefiniowane w art. 3 ust. 12 dyrektywy.

Rozdział 6 przedstawia informacje na temat „nowych technik” określonych w art. 3 ust. 14 dyrektywy. Uwagi końcowe i zalecenia dla przyszłych prac przedstawiono w rozdziale 7.

#### **4. Źródła informacji na temat BAT.**

Niniejszy dokument opiera się na informacjach zebranych z wielu źródeł, w szczególności przez techniczną grupę roboczą, która ustanowiono specjalnie na potrzeby wymiany informacji na mocy art. 13 dyrektywy. Informacje te zostały zebrane i ocenione przez europejskie biuro IPPC (Wspólne Centrum Badawcze), które prowadziło prace mające na celu określenie BAT kierując się zasadami ekspertyzy technicznej, przejrzystości i neutralności. Z wielką wdzięcznością odnosimy się do pracy wykonanej przez techniczną grupę roboczą oraz wszystkich uczestników procesu opracowywania BAT.

Konkluzje dotyczące BAT opracowano w ramach wielokrotnie powtarzanej procedury, na którą składały się następujące etapy:

- określenie kluczowych zagadnień w zakresie ochrony środowiska w sektorze;
- zbadanie technik najodpowiedniejszych z punktu widzenia powyższych kluczowych zagadnień;
- określenie najlepszych poziomów efektywności środowiskowej na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- zbadanie warunków, w jakich osiągnięto powyższe poziomy efektywności środowiskowej, takich jak koszty, efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska, a także główne przesłanki stojące za wdrożeniem danych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik (BAT), związanych z nimi poziomów emisji (i inne poziomy efektywności środowiskowej) oraz ich monitorowanie w tym sektorze zgodnie z art. 3 ust. 10 oraz z załącznikiem III do dyrektywy.

Kluczową rolę na każdym z tych etapów odgrywała opinia ekspertów z europejskiego biura IPPC i technicznej grupy roboczej, którzy również odpowiadają za sposób przedstawienia informacji w niniejszym dokumencie.

Tam gdzie było to możliwe, dane ekonomiczne zostały podane wraz z opisem technik przedstawionych w rozdziale 4. Dane te dają ogólne pojęcie o poziomie kosztów operacyjnych i

korzyści. Jednak rzeczywisty koszt wdrożenia danej techniki może zależeć w znacznym stopniu od konkretnej sytuacji odnoszącej się do danej instalacji, której nie da się kompleksowo ocenić w tym dokumencie. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

## **5. Przegląd dokument referencyjny BAT (BREF).**

BAT jest dynamiczną koncepcją, a przegląd BREF jest procesem ciągłym. Na przykład, mogą pojawić się nowe działania i techniki, nauka i technologie stale się rozwijają, a nowe i pojawiające się procesy są wprowadzane do przemysłu z dobrym skutkiem. W celu odzwierciedlenia tych zmian i ich konsekwencji dla BAT, niniejszy dokument będzie okresowo poddawany przeglądowi i odpowiednio aktualizowany w razie potrzeby.

## **6. Dane kontaktowe**

Wszelkie uwagi i sugestie należy kierować do europejskiego biura IPPC w Instytut Perspektywicznych Studiów Technologicznych na następujący adres:

Komisja Europejska  
Instytut Perspektywicznych Studiów Technologicznych  
Europejskie biuro IPPC  
Edificio Expo  
c/ Inca Garcilaso, 3  
E-41092 Seville, Hiszpania  
Telefon: +34 95 4488 284  
Faks: +34 95 4488 426  
E-mail: [JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu](mailto:JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu)  
Internet: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>

# Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik (BAT) dla garbowania skór

<b>WSTĘP</b> .....	<b>83</b>
<b>ZAKRES</b> .....	<b>95</b>
<b>1 OGÓLNE INFORMACJE DOTYCZĄCE STRUKTURY PRZEMYSŁU</b> .....	<b>96</b>
1.1 OGÓLNA PRODUKCJA W EUROPIE I NA ŚWIECIE.....	97
1.2 ROZMIESZCZENIE PRZEMYSŁU SKÓRZANEGO W UNII EUROPEJSKIEJ.....	100
1.3 SYTUACJA GOSPODARCZA, INWESTYCJE I ZATRUDNIENIE W PRZEMYSŁE GARBARSKIM W UNII EUROPEJSKIEJ.....	101
1.4 ZNACZENIE OCHRONY ŚRODOWISKA W PRZEMYSŁE GARBARSKIM.....	104
<b>2 STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI</b> .....	<b>107</b>
2.1 ODBIÓR I SKŁADOWANIE SKÓR.....	109
2.1.1 <i>Sortowanie</i> .....	109
2.1.2 <i>Cyplowanie</i> .....	109
2.1.3 <i>Solenie i składowanie</i> .....	109
2.2 PROCESY W WARSZTACIE MOKRYM (LUB W WARSZTACIE WAPNIENIA).....	110
2.2.1 <i>Moczenie</i> .....	110
2.2.2 <i>Odwłaszanie i wapnowanie skór bydłęcych</i> .....	110
2.2.3 <i>Papkowanie i wapnowanie skór owczych</i> .....	111
2.2.4 <i>Mizdrowanie</i> .....	111
2.2.5 <i>Dwojenie</i> .....	111
2.2.6 <i>Odwapnianie</i> .....	111
2.2.7 <i>Wytrawianie</i> .....	112
2.3 PROCESY W GARBARNI WŁAŚCIWEJ.....	113
2.3.1 <i>Odtłuszczenie</i> .....	113
2.3.2 <i>Piklowanie</i> .....	113
2.3.3 <i>Garbowanie</i> .....	114
2.3.4 <i>Suszenie, wywieszanie, wyżymanie i naciąganie</i> .....	115
2.3.5 <i>Struganie</i> .....	115
2.4 OBRÓBKA PO GARBOWANIU (WYKAŃCZANIE KĄPIELOWE).....	116
2.4.1 <i>Neutralizacja</i> .....	116
2.4.2 <i>Bielenie</i> .....	116
2.4.3 <i>Dogarbowanie</i> .....	116
2.4.4 <i>Barwienie</i> .....	116
2.4.5 <i>Natłuszczenie</i> .....	116
2.4.6 <i>Suszenie</i> .....	117
2.5 WYKAŃCZANIE WŁAŚCIWE (NA SUCHO).....	118
2.5.1 <i>Wykańczanie mechaniczne</i> .....	118
2.5.2 <i>Apreturowanie</i> .....	119
2.6 OGRANICZANIE POTENCJALNEGO UWALNIANIA ZANIECZYSZCZEŃ DO ŚRODOWISKA.....	120
2.6.1 <i>Strumienie ścieków</i> .....	120
2.6.2 <i>Produkty uboczne i odpady</i> .....	121
2.6.3 <i>Emisje do powietrza</i> .....	124
<b>3 OBECNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA</b> .....	<b>127</b>
3.1 WPROWADZENIE.....	127
3.2 STOSOWANE MATERIAŁY I PRODUKTY.....	128
3.3 SUBSTANCJE CHEMICZNE.....	79
3.3.1 <i>Sól</i> .....	81
3.3.2 <i>Siarczyn</i> .....	82
3.3.3 <i>Siarczki</i> .....	82
3.3.4 <i>Azot</i> .....	83
3.3.4.1 <i>Amoniak</i> .....	84



3.3.4.2	Ogólna zawartość azotu Kjeldahla.....	84
3.3.5	<i>Garbniki</i> .....	85
3.3.5.1	Sole chromu (III).....	85
3.3.5.2	Ekstrakty roślinne.....	86
3.3.5.3	Syntany i inne syntetyczne związki organiczne .....	87
3.3.5.4	Aldehydy.....	87
3.3.6	<i>Rozpuszczalniki organiczne</i> .....	88
3.3.7	<i>Środki powierzchniowo-czynne</i> .....	92
3.3.8	<i>Środki natłuszczające</i> .....	93
3.3.9	<i>Inne czynniki w procesie po garbowaniu</i> .....	93
3.3.10	<i>Barwniki i barwiące substancje pomocnicze</i> .....	94
3.3.10.1	Barwniki.....	94
3.3.10.2	Barwiące substancje pomocnicze.....	95
3.3.11	<i>Produkty wykończenia</i> .....	96
3.3.12	<i>Środki biobójcze</i> .....	98
3.3.13	<i>Pestycydy</i> .....	99
3.4	WODA I ŚCIEKI.....	100
3.4.1	Zużycie wody.....	100
3.4.2	Ścieki.....	100
3.4.2.1	Materia zawieszona .....	84
3.4.2.2	ChZT .....	85
3.4.2.3	BZT .....	85
3.5	PRODUKTY UBOCZNE I ODPADY .....	86
3.5.1	<i>Włosa i wełna</i> .....	84
3.5.2	<i>Skrawki/odzierki/dwoiny/obcinki/cząstki stałe</i> .....	84
3.5.3	<i>Osady po oczyszczaniu ścieków</i> .....	86
3.5.3.1	Składowanie osadów.....	89
3.5.3.2	Składowanie po wstępnym oczyszczeniu.....	89
3.5.3.3	Zastosowanie osadów i produktów fermentacji beztlenowej w rolnictwie .....	90
3.5.3.4	Termiczne przetwarzanie osadów.....	90
3.5.4	<i>Pozostałe frakcje odpadów</i> .....	91
3.6	EMISJE DO ATMOSFERY .....	93
3.7	ENERGIA .....	94
3.8	HAŁAS I WIBRACJE .....	96
3.9	TYPOWE EMISJE I ZUŻYCIE Z LINII TECHNOLOGICZNYCH.....	97
3.9.1	<i>Cyplowanie</i> .....	97
3.9.2	<i>Zaprawianie</i> .....	97
3.9.3	<i>Procesy w warsztacie mokrym</i> .....	99
3.9.3.1	Moczenie.....	99
3.9.3.2	Wapnowanie i odwłazanie .....	101
3.9.3.3	Papkowanie i odwłazanie skór owczych.....	103
3.9.3.4	Przetwarzanie wełny .....	104
3.9.3.5	Mizdrowanie.....	104
3.9.3.6	Dwojenie .....	105
3.9.3.7	Odwapnianie i wytrawianie .....	106
3.9.4	<i>Procesy w garbarni właściwej</i> .....	107
3.9.4.1	Piklowanie .....	107
3.9.4.2	Odtłuszczanie.....	108
3.9.4.3	Garbowanie .....	110
3.9.4.3.1	Garbowanie mineralne.....	111
3.9.4.3.2	Garbowanie roślinne .....	113
3.9.4.3.3	Inne metody garbowania organicznego.....	115
3.9.4.4	Suszenie i wyżymanie .....	117
3.9.4.5	Struganie .....	117
3.9.5	<i>Operacje po garbowaniu</i> .....	117
3.9.5.1	Neutralizacja.....	118
3.9.5.2	Dogarbowanie .....	118
3.9.5.3	Odbarwianie i wybielanie .....	119
3.9.5.4	Farbowanie.....	119
3.9.5.5	Natłuszczanie.....	121

3.9.5.6 Stosowanie środków zmniejszających palność.....	122
3.9.5.7 Suszenie.....	122
3.9.6 Wykańczanie.....	123
3.9.6.1 Mechaniczne wykańczanie .....	123
3.9.6.2 Lakierowanie.....	123
3.9.7 Oczyszczanie ścieków .....	127
3.9.7.1 Substancje zabronione w ściekach.....	127
<b>4 TECHNIKI, KTÓRE NALEŻY UWZGLĘDNIĆ PRZY USTALANIU BAT.....</b>	<b>128</b>
4.1 SYSTEMY ZARZĄDZANIA ŚRODOWISKIEM .....	130
4.2 ZASTĄPIENIE SUBSTANCJI .....	134
4.2.1 Zastąpienie oktylofenolu i etoksylowanego nonylofenolu.....	134
4.2.2 Zastąpienie fluorowcowanych związków organicznych.....	136
4.2.2.1 Zastąpienie fluorowcowanych związków organicznych w odtłuszczeniu .....	136
4.2.2.2 Zastąpienie fluorowcowanych związków organicznych w środkach tłuszczowych.....	137
4.2.2.3 Zastąpienie lub optymalizacja fluorowcowanych związków organicznych w garbnikach wodoodpornych, gleboodpornych i olejofobicznych.....	137
4.2.2.4 Zastąpienie fluorowcowanych związków organicznych środkami opóźniającymi zapalenie .....	139
4.2.3 Usuwanie pestycydów z surowca (skór) .....	141
4.2.4 Zastosowanie zatwierdzonych środków biobójczych.....	141
4.2.5 Zastąpienie czynników kompleksujących.....	142
4.3 ZMNIJSZENIE ZUŻYCIA WODY .....	144
4.3.1 Zarządzanie wodą deszczową .....	144
4.3.2 Zarządzanie wodami technologicznymi.....	145
4.3.3 Wtórne wykorzystanie poszczególnych kąpeli lub oczyszczonych ścieków.....	149
4.3.3.1 Wtórne wykorzystanie oczyszczonych ścieków w procesach moczenia i wapniowania.....	150
4.4 ZAPRAWIANIE I PRZECHOWYWANIE .....	152
4.4.1.1 Chłodzenie i obróbka świeżych skór.....	152
4.5 WARSZTAT MOKRY LUB WARSZTAT WAPNIENIA .....	156
4.5.1 Moczenie .....	156
4.5.1.1 Stosowanie czystych skór .....	156
4.5.1.2 Usuwanie soli.....	158
4.5.2 Mizdrowanie zielone .....	159
4.5.3 Odwłaszanie i wapnowanie .....	161
4.5.3.1 Techniki nieuszkodzające włosa .....	161
4.5.3.2 Ograniczenie zużycia siarczków (odwłaszanie przy niskiej zawartości siarczków) .....	165
4.5.3.3 Zapobieganie emisji H <sub>2</sub> S z wycieków.....	167
4.5.4 Dwojenie wapnem.....	168
4.5.5 Odwapnianie i wytrawianie .....	171
4.5.5.1 Zastąpienie związków amonowych CO <sub>2</sub> .....	171
4.5.5.2 Zastąpienie związków amonowych kwasami organicznymi .....	174
4.6 PROCESY W GARBARNI WŁAŚCIWEJ .....	176
4.6.1 Piklowanie .....	176
4.6.1.1 Piklowanie bez użycia soli i przy zmniejszonej ilości soli.....	176
4.6.2 Odtłuszczenie.....	177
4.6.2.1 Optymalizacja zastosowania rozpuszczalników organicznych przy odtłuszczeniu skór owczych na sucho .....	177
4.6.3 Garbowanie .....	178
4.6.3.1 Zwiększenie efektywności garbowania chromowego.....	179
4.6.3.2 Garbowanie chromowe o wysokim stopniu wyczerpania.....	181
4.6.3.3 Recykling i ponowne wykorzystanie roztworów chromu.....	183
4.6.3.4 Odzyskiwanie chromu poprzez wytrącanie i separację.....	186
4.6.3.5 Wstępne garbowanie z garbnikami niezawierającymi związków chromu.....	189
4.6.3.6 Wstępne garbowanie z zastosowaniem aldehydów, w efekcie którego otrzymuje się skórę niezawierającą chromu .....	191
4.6.3.7 Wstępne garbowanie oraz garbowanie roślinne przy wysokim wchłanianiu garbników .....	193
4.7 OPERACJE PRZEPROWADZANE PO GARBOWANIU .....	196
4.7.1 Zmiany w procesach mające na celu ograniczenie uwalniania metali .....	196
4.7.2 Zoptymalizowane dogarbowanie.....	197
4.7.3 Zoptymalizowane farbowanie.....	198
4.7.4 Zoptymalizowane natłuszczenie .....	199

4.7.5 Zastąpienie związków azotu w procesach przeprowadzanych po garbowaniu .....	200
4.7.6 Stosowanie płynnych i niskopłynowych barwników .....	202
4.7.7 Suszenie .....	204
4.8 POWLEKANIE .....	205
4.8.1 Udoskonalone techniki powlekania .....	205
4.8.1.1 Odciskanie/powlekanie kurtynowe .....	205
4.8.1.2 Powlekanie wałkami .....	206
4.8.1.3 Udoskonalone techniki powlekania natryskowego .....	208
4.8.2 Operacje wykończeniowe oparte na wodzie .....	209
4.9 OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW .....	212
4.9.1 Oczyszczanie mechaniczne .....	217
4.9.2 Oczyszczanie fizykochemiczne .....	218
4.9.3 Oczyszczanie biologiczne .....	222
4.9.3.1 Usuwanie związków azotu metodami biologicznymi .....	224
4.9.4 Przetwarzanie po oczyszczeniu i przetwarzanie osadu .....	227
4.10 OGRANICZANIE EMISJI DO POWIETRZA .....	229
4.10.1 Zapach .....	229
4.10.2 Rozpuszczalniki organiczne .....	229
4.10.3 Amoniak i siarkowodór .....	231
4.10.4 Pyły i inne cząstki .....	231
4.11 MINIMALIZACJA ODPADÓW I GOSPODARKA ODPADAMI .....	234
4.11.1 Frakcje odpadów organicznych i produktów ubocznych .....	234
4.11.1.1 Wykorzystanie/unieszkodliwianie włosów i wełny .....	235
4.11.1.2 Skrawki .....	237
4.11.1.3 Mizdrowanie .....	237
4.11.1.4 Dwoiny .....	238
4.11.1.5 Obcinki .....	239
4.11.1.6 Pył z wykańczania mechanicznego .....	240
4.11.1.7 Tłuszcze, smary i olej .....	240
4.11.2 Utylizacja ścieków z zakładów .....	241
4.11.3 Unieszkodliwianie innych pozostałości .....	242
4.12 ENERGIA .....	244
4.12.1. Zastosowanie krótkich kąpeli .....	245
4.12.2. Odzyskiwanie energii z płynów przemysłowych .....	245
4.12.3 Udoskonalone techniki suszenia .....	246
4.12.4. Odzyskiwanie energii z odpadów poprzez fermentację .....	248
4.12.5. Odzyskiwanie energii z odpadów poprzez spalanie .....	249
4.13 KONTROLA HAŁASU I WIBRACJI .....	251
4.14 MONITOROWANIE .....	252
4.15 LIKWIDACJA .....	254
<b>5 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT .....</b>	<b>257</b>
ZAKRES .....	257
DEFINICJE .....	258
5.1 OGÓLNE KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO GARBOWANIA SKÓR .....	259
5.1.1 Systemy zarządzania środowiskiem .....	259
5.1.2 Dobre gospodarowanie .....	260
5.2 MONITOROWANIE .....	262
5.3 MINIMALIZOWANIE ZUŻYCIA WODY .....	264
5.4 OGRANICZENIE EMISJI W ŚCIEKACH .....	266
5.4.1 Ograniczenie emisji w ściekach z etapów obróbki w warsztacie mokrym .....	266
5.4.2 Ograniczenie emisji w ściekach z etapów obróbki w garbarni właściwej .....	268
5.4.3 Ograniczenie emisji w ściekach z etapów obróbki po garbowaniu .....	269
5.4.4 Inne ograniczenia emisji w ściekach .....	269
5.5 OCZYSZCZANIE WODY Z EMISJI .....	271
5.6 EMISJE DO ATMOSFERY .....	274
5.6.1 Zapach .....	274
5.6.2 Lotne związki organiczne .....	275

5.6.3	<i>Cząstki stałe</i> .....	277
5.7	GOSPODAROWANIE ODPADAMI .....	278
5.8	ENERGIA .....	281
<b>6</b>	<b>NOWE TECHNIKI</b> .....	<b>282</b>
6.1	ZAPRAWIANIE .....	283
6.1.1	<i>Wykorzystywanie odzyskanej soli z zaprawiania</i> .....	283
6.2	ODTŁUSZCZANIE .....	285
6.2.1	<i>Odtłuszczenie rozpuszczalnikiem za pomocą eteru dimetylowego</i> .....	285
6.3	GARBOWANIE .....	288
6.3.1	<i>Wykorzystywanie garbników roślinnych z pestek winogron</i> .....	288
6.3.2	<i>Wykorzystywanie czynnika sieciującego uzyskanego z odpadowych oliwek</i> .....	289
6.4	PO GARBOWANIU .....	290
6.4.1	<i>Dalsze garbowanie i farbowanie</i> .....	290
6.4.2	<i>Wykorzystywanie tłuszczu odzyskanego z odtłuszczonej owczej skóry w środkach natłuszczających</i> .....	291
6.5	WYKAŃCZANIE .....	292
6.5.1	<i>Organiczne wykańczanie bez użycia rozpuszczalnika</i> .....	292
6.5.2	<i>Redukcja emisji lotnych związków organicznych z garbarni na sucho</i> .....	293
6.5.3	<i>Pozostała redukcja emisji lotnych związków organicznych</i> .....	294
6.5.4	<i>Dalsze poprawki w technikach natryskowych</i> .....	294
6.6	ZASTOSOWANIE TECHNIK MEMBRANOWYCH NA RÓŻNYCH ETAPACH PROCESU .....	295
6.6.1	<i>Zastosowanie technik membranowych w procesach</i> .....	295
6.6.2	<i>Wykorzystywanie bioreaktora membranowego (MBR) dla skuteczniejszego oczyszczania ścieków metodami biologicznymi</i> .....	295
6.7	WYKORZYSTYWANIE TECHNIKI REDUKCJI ŚCIEKÓW Z UŻYCIEM BIOFILMU .....	297
6.8	WYKORZYSTYWANIE ENZYMÓW NA RÓŻNYCH ETAPACH PROCESU .....	299
6.9	PRZETWARZANIE ODPADÓW .....	300
6.9.1	<i>Gazyfikacja odpadów skórzanych</i> .....	300
6.9.2	<i>Produkcja biodiesela z łożu</i> .....	301
<b>7</b>	<b>KOŃCOWE UWAGI I ZALECENIA W ODNIESIENIU DO PRZYSZŁYCH PRAC</b> .....	<b>302</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>307</b>
	<b>GLOSARIUSZ</b> .....	<b>312</b>

## Spis Rysunków

RYSUNEK 2.1 ETAPY PROCESÓW PRODUKCJI SKÓR (GARBOWANIE CHROMOWE) .....	107
RYSUNEK 2.2: MIESZADŁO.....	110
RYSUNEK 2.3: BĘBNIY.....	113
RYSUNEK 2.4: PODSTAWOWE WKŁADY I ODPROWADZANE ŚCIEKI .....	121
RYSUNEK 2.5: MOŻLIWE WSPÓŁPRODUKTY, PRODUKTY UBOCZNE I ODPADY .....	123
RYSUNEK 3.1: PRZEGLĄD DOTYCZĄCY MATERIAŁÓW/PRODUKTÓW DLA PROCESU TRADYCYJNEGO (GARBOWANIE CHROMOWE) DLA OSOLONEJ SKÓRY BYDLĘCEJ NA TONĘ SUROWEJ PRZETWORZONEJ SKÓRY .....	129
RYSUNEK 3.2: PRZEGLĄD DOTYCZĄCY MATERIAŁÓW/PRODUKTÓW Z NOWOCZESNYCH, ISTNIEJĄCYCH GARBARNI DLA OSOLONNYCH SKÓR BYDLĘCYCH NA TONĘ SUROWEJ PRZETWORZONEJ SKÓRY, PRODUKUJĄCYCH TAPICERKĘ SKÓRZANĄ (CZĘŚĆ GARBOWANA CHROMOWO) .....	129
RYSUNEK 3.3: PORÓWNANIE ŚREDNICH ILOŚCI CHLORU.....	81
RYSUNEK 3.4: PORÓWNANIE ŚREDNICH ILOŚCI SIARCZANU.....	82
RYSUNEK 3.5: PORÓWNANIE ŚREDNICH ILOŚCI SIARCZKÓW.....	83
RYSUNEK 3.6: PORÓWNANIE ŚREDNICH ILOŚCI AMONIAKU .....	84
RYSUNEK 3.7: PORÓWNANIE ŚREDNICH ILOŚCI TKN .....	85
RYSUNEK 3.8: PORÓWNANIE ŚREDNICH ILOŚCI CHROMU .....	86
RYSUNEK 3.9: ZUŻYCIE ROZPUSZCZALNIKA W DZIELNICY ARZIGNANO.....	91
RYSUNEK 3.10: CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE NA TIEN A ZUŻYCIE WODY .....	101
RYSUNEK 3.11: PORÓWNANIE ŚREDNIEGO OBCIĄŻENIA WYNIKAJĄCEGO Z MATERII ZAWIESZONEJ .....	84
RYSUNEK 3.12: PORÓWNANIE ŚREDNIEGO OBCIĄŻENIA WYNIKAJĄCEGO Z CHZT .....	85
RYSUNEK 3.13: PORÓWNANIE ŚREDNIEGO OBCIĄŻENIA WYNIKAJĄCEGO Z BZT .....	85
RYSUNEK 3.14: ZASTOSOWANIE ROZPUSZCZALNIKÓW W WYKAŃCZANIU SKÓRY NA MEBLE I DLA WNĘTRZ POJAZDÓW I SAMOLOTÓW.....	125
RYSUNEK 3.15: ZASTOSOWANIE ROZPUSZCZALNIKÓW W WYKAŃCZANIU SKÓRY NA RÓŻNE CELE.....	126
RYSUNEK 4.1: CIĄGŁE UDOSKONALANIE W RAMACH MODELU EMS.....	130
RYSUNEK 4.2: PRZYKŁADY ZUŻYCIA WODY W OBRÓBCE „WET BLUE” I DLA WYKOŃCZONEJ SKÓRY .....	148
RYSUNEK 4.3: TYPOWY SCHEMAT OCZYSZCZANIA FIZYKOCHEMICZNEGO.....	218
RYSUNEK 4.4: SERIA DANYCH Z 12 LAT ODNOSZĄCA SIĘ DO WSKAŹNIKA USUWANIA AZOTU W NIEMIECKIEJ GARBARNI.....	226
RYSUNEK 4.5 ZUŻYCIE ENERGII PRZY GARBOWANIU .....	244

## Spis Tabel

TABELA 1.1 GARBOWANIE SKÓR: 10 GŁÓWNYCH DOSTAWCÓW SKÓR DO UE.....	98
TABELA 1.2 GŁÓWNE RYNKI ZBYTU SKÓR WYKOŃCZONYCH DLA EUROPEJSKICH GARBARZY.....	99
TABELA 1.3: STRUKTURA EUROPEJSKIEGO PRZEMYSŁU GARBARSKIEGO W 2007 R.....	101
TABELA 1.4 PRZEZNACZENIE SKÓRY WYPRODUKOWANEJ W EUROPIE.....	102
TABELA 2.1.: METODY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW STOSOWANE PRZEZ GARBARNIE .....	120
TABELA 2.2.: EUROPEJSKI WYKAZ ODPADÓW .....	122
TABELA 3.1: ETAPY W GARBARNI OBRAZUJĄCE GŁÓWNE EMISJE I ZUŻYCIA .....	79
TABELA 3.2: GŁÓWNE I POMOCNICZE PROCESOWE SUBSTANCJE CHEMICZNE DLA TRADYCYJNEGO PROCESU NA POTRZEBY OSOLONEJ SKÓRY BYDLĘCEJ .....	79
TABELA 3.3: ROZPUSZCZALNIKI ORGANICZNE STOSOWANE PRZY ODTŁUSZCZANIU SKÓRY OWCZEJ .....	88
TABELA 3.4: LIMITY EMISJI ROZPUSZCZALNIKÓW DO POWLEKANIA SKÓR.....	89
TABELA 3.5: ROZPUSZCZALNIKI ORGANICZNE STOSOWANE PRZY WYKOŃCZENIU .....	90
TABELA 3.6: PORÓWNANIE EMISJI LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z RÓŻNYCH RODZAJÓW WYKOŃCZENIA.....	91
TABELA 3.7: ZUŻYCIE WODY W KOLEJNYCH FAZACH PROCESU (PRZETWARZANIE METODĄ KONWENCJONALNĄ).....	100
TABELA 3.8: OBCIĄŻENIE ZANIECZYSZCZENIAMI Z PROCESÓW GARBARSKICH .....	79
TABELA 3.9: OBCIĄŻENIE ŚCIEKAMI (PRZED UNIESZKODLIWIANIEM) W PRZELICZENIU NA TONĘ SUROWEJ SKÓRY OSIĄGANE DZIĘKI DOBRYM PRAKTYKOM .....	79
TABELA 3.10: OBCIĄŻENIE ŚCIEKAMI (PRZED UNIESZKODLIWIANIEM) W PRZELICZENIU NA TONĘ SUROWEJ SKÓRY OSIĄGANE DZIĘKI DOBRYM PRAKTYKOM .....	80
TABELA 3.11: OBCIĄŻENIE ŚCIEKAMI Z GARBARNI, PRZED UNIESZKODLIWIANIEM .....	80
TABELA 3.12: STĘŻENIE WEJŚCIOWE I WYJŚCIOWE W ROKU 2007 W PRZYPADKU OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W EUROPIE .....	82
TABELA 3.13: PRZYKŁADY SKŁADU ŁADUNKU DOPŁYWAJĄCEGO Z PROCESU GARBOWANIA ROŚLINNEGO ...	83
TABELA 3.14: POZOSTAŁOŚCI I ODPADY, ICH RECYKLING I UTYLIZACJA .....	79
TABELA 3.15: PROPORCJE POZOSTAŁOŚCI ORGANICZNYCH GENEROWANYCH W TRAKCIE PRODUKCJI SKÓRY Z SOLONYCH SKÓR BYDLĘCYCH.....	83
TABELA 3.16: SKŁAD ODZIEREK .....	84
TABELA 3.17: SKŁAD POZOSTAŁOŚCI ZE SKÓR GARBOWANYCH CHROMOWO.....	85
TABELA 3.18: SKŁAD OSADÓW ŚCIEKOWYCH WE WŁOSZACH.....	86
TABELA 3.19: SKŁAD CHEMICZNY OSADÓW ZAWIERAJĄCYCH CHROM W ORYGINALNEJ SUBSTANCJI W NIEMCZECH .....	87
TABELA 3.20: ELUAT OSADÓW ZAWIERAJĄCYCH CHROM Z INSTALACJI GARBARNI W NIEMCZECH.....	88
TABELA 3.21: SPOSOBY PRZETWARZANIA I UNIESZKODLIWIANIA RÓŻNYCH RODZAJÓW ODPADÓW W PAŃSTWACH CZŁONKOWSKICH .....	92
TABELA 3.22.: ZUŻYCIE ENERGII CIEPLNEJ I ELEKTRYCZNEJ .....	94
TABELA 3.23.: EMISJE DO ŚCIEKÓW Z OBRÓBKI SUCHEJ SKÓRY KOZIEJ I OWCZEJ.....	99
TABELA 3.24.: EMISJE DO ŚCIEKÓW Z PROCESU W WARSZTACIE MOKRYM, Z PRODUKCJI SKÓRY CHROMOWEJ ZE SKÓRY BYDLĘCEJ.....	99

TABELA 3.25: OBCIĄŻENIE EMISJAMI Z KONWENCJONALNEGO PROCESU MOCZENIA.....	100
TABELA 3.26: ZUŻYCIE WODY I CHEMIKALIÓW W OBRÓBCE .....	102
TABELA 3.27: OBCIĄŻENIE ŚCIEKAMI Z PROCESÓW ODWŁASZANIA/WAPNOWANIA .....	102
TABELA 3.28: OBCIĄŻENIE ŚCIEKAMI Z KONWENCJONALNYCH PROCESÓW ODWŁASZANIA/WAPNOWANIA .....	103
TABELA 3.29: EMISJE DO ŚCIEKÓW Z ODWAPNIANIA I WYTRAWIANIA .....	107
TABELA 3.30: RODZAJ GARBOWANIA, GŁÓWNE GARBNIKI I ŚRODKI POMOCNICZE .....	110
TABELA 3.31: ZUŻYCIE WODY I EMISJE DO ŚCIEKÓW Z PIKLOWANIA I CHROMOWEGO GARBOWANIA NA TONĘ SUROWYCH SKÓR .....	112
TABELA 3.32: EMISJE DO ŚCIEKÓW Z OPERACJI PO GARBOWANIU.....	117
TABELA 3.33: EMISJE DO ŚCIEKÓW Z KONWENCJONALNYCH OPERACJI PO GARBOWANIU.....	122
TABELA 3.34: TECHNIK WYKOŃCZENIOWE PORÓWNANE POD WZGLĘDEM EFEKTYWNOŚCI.....	124
TABELA 3.35: POWŁOKI WYKOŃCZENIOWE: GŁÓWNE SKŁADNIKI I DODATKI .....	124
TABELA 4.1: INFORMACJE DOTYCZĄCE KAŻDEJ TECHNIKI.....	128
TABELA 4.2: MINIMALNE ZUŻYCIE WODY W POJEDYNCZYCH CZYNNOŚCIACH ZWIĄZANYCH Z OBRÓBKĄ ...	147
TABELA 4.3: ZUŻYCIE WODY W OBRÓBCE MOKRYCH, SOLONYCH SKÓR OWCZYCH (WEŁNA USUWANA W TRAKCIE OBRÓBKI).....	148
TABELA 4.4: DANE OPERACYJNE DLA WTÓRNEGO UŻYCIA OCZYSZCZONEJ WODY W MOCZENIU I WAPNIOWANIU .....	150
TABELA 4.5: ZREDUKOWANE EMISJE Z MOCZENIA .....	156
TABELA 4.6.: OGRANICZENIE EMISJI Z ODWŁASZANIA OSZCZĘDZAJĄCEGO WŁOS W PORÓWNANIU DO TECHNIK NISZCZĄCYCH WŁOS .....	163
TABELA 4.7: ODWŁASZANIE BEZ USZKADZANIA WŁOSÓW .....	164
TABELA 4.8: DAWKI SIARCZKÓW W RÓŻNYCH KOMERCYJNYCH TECHNIKACH ODWŁASZANIA .....	166
TABELA 4.9: PRODUKCJA AZOTANÓW AMONOWYCH W PROCESIE ODWAPNIANIA .....	173
TABELA 4.10.: BILANS CHROMU W RAMACH POSZCZEGÓLNYCH TECHNIK.....	178
TABELA 4.11.: EMISJE DO ŚCIEKÓW NA TONĘ SKÓR SUROWYCH W EFEKCIE PROCESU GARBOWANIA CHROMOWEGO (W TYM PIKLOWANIA) .....	181
TABELA 4.12: PRZYBLIŻONE DANE DOTYCZĄCE ILOŚCI ODPADÓW I ZAWARTOŚCI W TAKICH ODPADACH SUBSTANCJI ZANIECZYSZCZAJĄCYCH, NA TONĘ SKÓRY, PO GARBOWANIU ROŚLINNYM, WŁĄCZNIE Z PIKLOWANIEM, PŁUKANIEM I WYBIELANIEM .....	194
TABELA 4.13: ŹRÓDŁA UWALNIANIA CHROMU PODCZAS OPERACJI PRZEPROWADZANYCH PO GARBOWANIU .....	196
TABELA 4.14: REDUKCJA WYBRANYCH PARAMETRÓW PRZEZ OCZYSZCZALNIE ŚCIEKÓW PROWADZONE PRZEZ GARBARNIE.....	213
TABELA 4.15: TYPOWE WYNIKI DLA OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW PROWADZONYCH PRZEZ GARBARNIĘ.....	215
TABELA 4.16: USUWANIE AZOTU CAŁKOWITEGO ORAZ STĘŻENIE AZOTU AMONOWEGO W ŚCIEKACH .....	225
TABELA 4.17.: TECHNIKI POCHŁANIANIA CZĄSTEK STAŁYCH.....	232
TABELA 4.18.: EMISJE CZĄSTEK STAŁYCH Z PROCESÓW WYKAŃCZAJĄCYCH W GARBARNIACH STOSUJĄCYCH PŁUKANIE NA MOKRO.....	233
TABELA 4.19: OPCJE DOTYCZĄCE OBRÓBKI WŁOSÓW. ....	236

TABELA 4.20: OPCJE DOTYCZĄCYCH SUROWYCH ODPADÓW, ODPADÓW Z WAPNOWANIA I Z GARBOWANIA .....	237
TABELA 4.21: OPCJE DOTYCZĄCE ODPADÓW Z MIZDROWANIA. ....	237
TABELA 4.22: OPCJE DOTYCZĄCYCH NIEGARBOWANYCH I GARBOWANYCH ODPADÓW Z CYPLOWANIA.....	239
TABELA 4.23. OPCJE DOTYCZĄCE TŁUSZCZÓW, SMARÓW I OLEJU.....	241
TABELA 4.24. OPCJE DOTYCZĄCE OSADU Z OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW.....	242
TABELA 4.25: OCZYSZCZANIE I UNIESZKODLIWIANIE INNYCH FRAKCJI ODPADÓW.....	243
TABELA 4.26: ZUŻYCIE ENERGII PRZY ZASTOSOWANIU POSZCZEGÓLNYCH METOD SUSZENIA .....	247
TABELA 5.1: POZIOMY ZUŻYCIA WODY ODPOWIADAJĄCE BAT DLA OBRÓBKI SKÓR BYDLĘCYCH .....	265
TABELA 5.2: POZIOMY ZUŻYCIA WODY ODPOWIADAJĄCE BAT DLA OBRÓBKI SKÓR OWCZYCH .....	265
TABELA 5.3: POZIOMY EMISJI ODPOWIADAJĄCE BAT DLA BEZPOŚREDNICH ZRZUTÓW ŚCIEKÓW PO OCZYSZCZENIU .....	272
TABELA 5.4: POZIOMY EMISJI ODPOWIADAJĄCE BAT W PRZYPADKU CAŁKOWITYCH EMISJI CHROMU I SIARCZKÓW PRZEZ POŚREDNIE ZRZUTY ŚCIEKÓW Z GARBARNI DO OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH .....	273
TABELA 5.5 POZIOMY UŻYCIA ROZPUSZCZALNIKÓW ODPOWIADAJĄCE BAT ORAZ POZIOMY EMISJI ODPOWIADAJĄCE BAT W ODNIESIENIU DO EMISJI LZO .....	276
TABELA 5.6: SZCZEGÓŁOWE POZIOMY ZUŻYCIA ENERGII ODPOWIADAJĄCE BAT .....	281
TABELA 6.1: NOWE ROZPATRYWANE TECHNIKI .....	282



## ZAKRES

Niniejszy dokument referencyjny (BREF) dot. garbowania skór odnosi się do następujących rodzajów działalności wymienionych w załączniku I do dyrektywy 2010/75/UE:

- *czynności określone w sekcji 6.3: Garbowanie skór, o wydajności przekraczającej 12 ton produktu końcowego dziennie.*
- *czynności określone w punkcie 6.11: Oczyszczanie ścieków nieobjętych dyrektywą Rady 91/271/EWG i pochodzących z instalacji [wykonujących czynności objęte pkt 6.3 powyżej], prowadzonych przez niezależnego operatora.*

W szczególności dokument ten obejmuje następujące procesy i działania: podstawowe procesy garbowania skór i działania z nimi związane. Decyzję, które procesy uwzględnić w niniejszym dokumencie referencyjnym oparto na prostej definicji „garbowania” jako „wyrobu skór”. Sformułowanie to obejmuje cały proces lub jego dowolną część, począwszy od surowej skóry, a kończąc na kawałku materiału nazywanego skórą. Aby uniknąć nieporozumień w niniejszym BREF słowo „garbowanie” używane jest tylko w znaczeniu technicznym stosowanym w przemyśle, tj. oznacza ono etap procesu wyrobu skóry, na którym włókna kolagenowe są stabilizowane przez garbniki.

Zakres dokumentu referencyjnego (BREF) jest ograniczony do przetwarzania surowców pochodzących od owiec i bydła, ponieważ możliwości produkcyjne zakładów wykorzystujących inne rodzaje surowców są znacznie poniżej wartości progowej określonej w dyrektywie.

Inne dokumenty referencyjne, które są istotne dla sektora, o którym mowa w niniejszym dokumencie to:

<b>Dokument referencyjny</b>	<b>Zakres</b>
Efektywność energetyczna (ENE)	Ogólna efektywność energetyczna
Ekonomika i efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska (ECM)	Ekonomika i efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska danych technik
Ogólne zasady monitoringu (MON)	Monitoring emisji i zużycia materiałów
Emisji z miejsc składowania (EFS)	Emisje z zbiorników, rurociągów i składowanych chemikaliów
Spalarnie odpadów (WI)	Spalarnie odpadów
Przemysł przetwarzania odpadów (WT)	Przetwarzanie odpadów

Zakres BREF nie obejmuje kwestii, które dotyczą wyłącznie bezpieczeństwa w miejscu pracy lub bezpieczeństwa produktów, ponieważ tych spraw nie obejmuje dyrektywą. Są one omawiane tylko wtedy, gdy mają wpływ na sprawy objęte zakresem dyrektywy.

# 1 OGÓLNE INFORMACJE DOTYCZĄCE STRUKTURY PRZEMYSŁU

Na proces produkcji skór składa się przetwarzania surowych skór, łatwo gnijącego surowca, w skórę - trwałą materiał, który może być stosowany do wytwarzania szerokiego zakresu produktów. Cały proces składa się z serii złożonych reakcji chemicznych i procesów mechanicznych. Wśród nich należy wyróżnić garbowanie będące podstawowym jego etapem procesu gdyż nadaje on skórze trwałość i specyficzny charakter. Konserwacja skóry przez garbowanie i oraz szereg innych etapów jej przygotowania i wykończenia prowadzi do powstania produktu końcowego o specyficznych właściwościach, takich jak wygląd, trwałość, odporność na wodę, odporność na temperaturę, elastyczność i przepuszczalność potu i powietrza itp.

Skóra jest surowcem służącym do wytwarzania różnych produktów, dla których często jest najważniejszym materiałem wyjściowym. Są to buty, odzież, wyroby skórzane, meble, tapicerka samochodów, łodzi i samolotów oraz wiele innych przedmiotów codziennego użytku. Powyższe różne zastosowania wymagają różnych typów skóry.

Przetwarzanie skór generuje również produkty uboczne, które znajdują rynek zbytu w kilku sektorach przemysłu, takich jak produkcja karmy dla zwierząt domowych i gospodarskich, przemysł chemiczny, w tym chemikalia używane w fotografii i kosmetyce, oraz użyźnianie gleb i nawozy.

Większość podstawowych etapów produkcji skóry jest od lat taka sama, jednak ta gałąź przemysłu została poddana istotnym zmianom oraz wprowadzono w niej ważne udoskonalenia w zakresie ochrony środowiska.

Przepisy dotyczące kontroli zanieczyszczeń, minimalizacji produkcji odpadów oraz ich unieszkodliwiania, właściwego stosowania chemikaliów i zapobiegania wypadkom to kluczowe elementy służące zminimalizowaniu potencjalnego wpływu na powietrze, wodę i glebę z przemysłu przetwarzania skór.

Rozwiązania służące lepszemu ochronie środowiska są często skomplikowane i należy je oceniać z perspektywy innych kosztów i korzyści ogólnych. Zmiana technik może mieć potencjalny wpływ na inne moduły technologiczne dlatego też należy wybierać takie techniki, które umożliwiają osiągnięcie najlepszego wpływu na środowisko z procesu jako całości. Najlepsze dostępne techniki zostaną ocenione pod kątem tych kryteriów i dlatego mogą dotyczyć zmian zarówno w modułach procesowych jak i technikach ograniczania zanieczyszczeń na końcu łańcucha.

Wyrafinowane techniki obróbki i przetwarzania odgrywają ważną rolę w dążeniu do większej konkurencyjności i efektywności środowiskowej. Właściwa eksploatacja i regularne przeglądy są równie istotne jak wybór techniki. Obejmuje to dobre decyzje w zakresie zarządzania / praktyki, edukację i nadzór pracowników; oraz monitorowanie procesów i efektywności środowiskowej.

## ***1.1 Ogólna produkcja w Europie i na świecie***

Produkcja surowych skór, zależy od wielkości populacji zwierząt i tempa uboju oraz wiąże się głównie z konsumpcją mięsa. Duże populacje bydła na świecie znajdują się w Chinach, USA, Brazylii, Argentynie, Indiach, Rosji i UE. Skóry owiec i jagniąt pochodzą głównie z Chin, Nowej Zelandii, Australii, Bliskiego Wschodu i UE.

Bydło hodowane w Europie oraz w krajach o podobnych systemach hodowli zwierząt na ogół jest mniej narażone na uszkodzenia skóry niż te trzymane w systemie pasterskim lub na ranczach. Z tego względu z ich skór można uzyskać więcej przydatnego materiału do produkcji. Zasadniczo skóry pochodzące z Europy nie są zanieczyszczone zakazanymi pestycydami.

Chociaż skóry z Unii Europejskiej są coraz częściej eksportowane, Unijni garbarze coraz częściej trafiają na problemy w dostępie do surowców, z niektórych krajów trzecich. Bariery dla handlu stanowią cła eksportowe i ograniczenia w wywozie skór surowych i półproduktu „wet blue”. Tylko około 40% skór dostępnych w skali światowej trafia na wolny rynek międzynarodowy, co z kolei powoduje podwójne ceny surowca, wahania cen na rynkach otwartych i względny niedobór surowca.

Główne ośrodki produkcji surowca do wytwarzania skór nie koniecznie znajdują się w tych samych miejscach, co główne ośrodki produkcji skór. Wynika z tego konieczność właściwego przechowywania materiałów oraz posiadania środków transportu. Zazwyczaj, skóry surowe są sprzedawane w stanie zasolenia, lub (coraz częściej) jako produkty pośrednie, w szczególności jako „wet blue” w przypadku skór bydlęcych i piklowanej skóry owczej.

Chociaż kraje rozwijające się posiadają ponad 78% światowej populacji bydła to razem wytwarzają około 64% ilości skór, lub 57% całkowitej produkcji w odniesieniu do wagi. W przypadku skór owczych, kraje rozwijające się odpowiadają za około 65% światowej ilości produkowanych skór.

Kraje rozwijające się coraz częściej z eksporterów netto stają się importerami netto w handlu skórami bydlęcymi, odzwierciedlając tym samym wzrost zdolności produkcyjnych garbarni, zwłaszcza na Dalekim Wschodzie oraz w Ameryce Łacińskiej. W konsekwencji zmienia się pozycja krajów rozwiniętych na rynku. Unia Europejska stała się eksporterem netto surowych skór bydlęcych w 2004 r.

W odniesieniu do skór owczych, kraje rozwijające się stały się importerami netto w połowie lat dziewięćdziesiątych. Europa stała się eksporterem netto surowych skór owczych w 2002 r.

Tabela 1.1. przedstawia źródła importu do UE.

Tabela 1.1 Garbowanie skór: 10 głównych dostawców skór do UE.

	2006		2007		2008		2009		2010		Wzrost (%)
	Wartość (milion EUR)	Udział (%)	Wartość (milion EUR)	Udział (%)	Wartość (milion EUR)	Udział (%)	Wartość (milion EUR)	Udział (%)	Wartość (milion EUR)	Udział (%)	od 2006 r. do 2010 r.
<b>Razem</b>	<b>482</b>	<b>10,0</b>	<b>484</b>	<b>100,0</b>	<b>394</b>	<b>100,0</b>	<b>276</b>	<b>100,0</b>	<b>424</b>	<b>100,0</b>	<b>-12,0</b>
US	85	17,7	77	15,9	69	17,6	42	15,1	74	17,4	-13,4
Szwajcaria	33	6,9	33	6,8	31	7,8	24	8,7	38	9,0	14,9
Bośnia i Hercegowina	37	7,8	34	7,0	27	6,8	17	6,0	36	8,5	-3,4
Iran	33	6,8	44	9,1	44	11,1	33	11,9	36	8,4	9,9
RPA	29	6,0	36	7,5	32	8,2	22	8,1	30	7,1	4,2
Australia	34	7,1	38	7,8	29	7,3	21	7,6	28	6,7	-17,2
Nowa Zelandia	43	8,9	32	6,7	32	8,2	26	9,2	28	6,6	-35,2
Norwegia	15	3,1	14	2,8	15	3,8	9	3,1	16	3,7	5,1
Białoruś	4	0,8	3	0,6	1	0,2	6	2,0	13	3,2	232,6
Serbia	6	1,3	6	1,3	5	1,3	5	2,0	11	2,6	79,9

Źródło: [164, Eurostat 2012].

Od przełomu tysiącleci znacznie spadł europejski import surowych skór. Import bydlęcej surowej skóry spadł o 64,9%, z 353 575,3 ton w 2000 r. do około 124 200 ton w 2007 roku. Dla skór owczych, spadek był blisko 38%, a ich ilości są znacznie niższe od tych w sektorze bydlęcym. W 2007 r. mniej niż 42 400 ton skór weszło do Unii Europejskiej. Podobny scenariusz dotyczy skór kozich i innych skór surowych.

Stany Zjednoczone pozostają głównym dostawcą surowych skór do Europy mając ponad 15% udział w wartości całego importu spoza Unii Europejskiej.

Oprócz Unii Europejskiej, główne centra produkcyjne skóry na świecie (na podstawie danych z 2008 r.) znajdują się w Meksyku, Argentynie, Brazylii, Korei Południowej, Chinach, Indiach i Pakistanie.

W połowie lat dziewięćdziesiątych wzrosła globalna produkcja grubej skóry. Główne regiony produkcji to Bliski i Daleki Wschód. Produkcja grubej skóry nadal spada w regionach rozwiniętych.

Udział Unii Europejskiej w światowych rynkach ma tendencję do zmniejszania się z równoczesnym rozwojem przemysłu skórzanego w innych regionach świata, np. w Azji i obu Amerykach.

Na całym świecie przetworzono około 6,0 mln ton surowych skór na bazie mokrego zasolenia, uzyskując około 522 600 ton grubej skóry i około 1 185 miliona metrów kwadratowych lekkiej skóry, w tym dwojonej skóry. W porównaniu Europa wytwarza około 71 700 ton grubej skóry i około 230 milionów metrów kwadratowych cienkiej skóry. W przypadku skóry z kóz i owiec na świecie przetworzone 646 800 ton surowej skóry na bazie suchej uzyskując prawie 438 milionów metrów kwadratowych skór owiec i kóz. Produkcja skóry cienkiej z owiec i kóz w Europie przyniosła około 82 milionów metrów kwadratowych. Wszystkie dane stanowią średnią z lat 2001 do 2003 [98, COTANCE 2008].

Uzyskując w 2005 r. dodatni bilans handlu na poziomie 584 milionów wykończonych skór przemysł skórzany Unii Europejskiej skutecznie opiera się stopniowemu wzrostowi importu w ujęciu ilościowym. Unia Europejska jest nadal największym na świecie dostawcą skóry na rynek międzynarodowy. Włochy nadal odpowiadają za około 15% światowej produkcji skóry i około 60% łącznej produkcji Europy. Eksport stanowi od około 40 do 90% obrotów sektora wytwarzania skór w poszczególnych państwach członkowskich Unii Europejskiej. Azjatyckie gospodarki rozwijające się, zwłaszcza te z Dalekiego Wschodu, stają się coraz ważniejszymi rynkami dla garbarzy z Unii Europejskiej. Tabela 1.2. prezentuje główne rynki dla europejskich garbarzy.

*Tabela 1.2 Główne rynki zbytu skór wykończonych dla Europejskich garbarzy.*

	2006		2007		2008		2009		2010		Wzrost (%)
	Wartość (milion EUR)	Udział (%)	Wartość (milion EUR)	Udział (%)	Wartość (milion EUR)	Udział (%)	Wartość (milion EUR)	Udział (%)	Wartość (milion EUR)	Udział (%)	od 2006 r. do 2010 r.
<b>Razem</b>	<b>2634</b>	<b>100,0</b>	<b>2 737</b>	<b>100,0</b>	<b>2 487</b>	<b>100,0</b>	<b>2 009</b>	<b>100,0</b>	<b>2 495</b>	<b>100,0</b>	<b>-5,3</b>
Hong Kong	677	25,7	616	22,5	534	21,5	438	21,8	563	22,6	-16,8
Chiny	293	11,1	369	13,5	317	12,8	291	14,5	363	14,5	23,6
Tunezja	150	5,7	180	6,6	183	7,4	166	8,3	186	7,4	23,5
USA	279	10,6	239	8,7	205	8,2	121	6,0	169	6,8	-39,2
Chorwacja	61	2,3	136	5,0	147	5,9	106	5,3	98	3,9	59,0
Indie	88	3,4	96	3,5	95	3,8	81	4,1	96	3,8	8,2
Turcja	127	4,8	122	4,5	83	3,3	59	2,9	79	3,2	-37,7
Wietnam	49	1,9	61	2,2	68	2,7	60	3,0	79	3,2	60,5
Południowa Korea	79	3,0	65	2,4	55	2,2	60	3,0	73	2,9	-7,6
Maroko	52	2,0	55	2,0	60	2,4	61	3,0	73	2,9	40,4

Źródło: [164, Eurostat 2012].

## **1.2 Rozmieszczenie przemysłu skórzanego w Unii Europejskiej.**

W europejskim przemyśle skórzonym zdecydowanie najważniejszą rolę pod względem liczby przedsiębiorstw, wielkości zatrudnienia, produkcji, sprzedaży i obrotu odgrywają Włochy. Hiszpania zajmuje drugie miejsce, a razem z Francją, Niemcami, Portugalią i Wielką Brytanią odpowiada za większość pozostałej części unijnego przemysłu skórzanego.

W 2007 r. same Włochy odpowiadały za około 60% produkcji w Unii Europejskiej i 15% na całym świecie [98, COTANCE 2008]. Włochy mają około 1415 garbarni, Hiszpania około 140, Francja 62, a Niemcy 30. Zakłady produkcyjne we Włoszech są na ogół mniejsze niż w innych krajach. Swego czasu produkcja skór była główną gałęzią przemysłu w krajach skandynawskich, jednak obecnie pozostało tam tylko kilka garbarni. W 2007 roku w Danii była jedna garbarnia, cztery w Szwecji i około dziewięciu znaczących w Finlandii [90, Tanneries 2008].

W niektórych regionach państw członkowskich Unii Europejskiej występują charakterystyczne skupiska garbarni oraz gminy, w których lokalne życie społeczno-gospodarcze w dużym stopniu zależy od tego sektora przemysłu. Częściej występują one w krajach Europy Południowej, a zwłaszcza we Włoszech, gdzie można znaleźć większość operatorów sektora europejskiej branży skórzanej, np.: Toskania (Santa Croce sull'Arno i Ponte Egola - 615 firm), Vicenza (Arzignano, Zermeghedo i Montebello Vicentino - ok. 465 firm), Avellino (Solofra) , Neapol (ok. 193 firm) i Lombardia (Turbigo, Castano Primo - ok. 70 firm).

Główne ośrodki produkcji skóry bydlęcej we Włoszech to Santa Croce i Arzignano. Znaczna część skóry produkowanej w Santa Croce kierowana jest do przemysłu obuwniczego. W Arzignano produkcja koncentruje się na tapicerce skórzanej, odzieży i przemyśle obuwniczym; tutaj tradycyjna wysokiej jakości skóra produkowana jest na większą skalę i w bardziej przemysłowy sposób (w przeciwieństwie do rzemieślniczego) w Santa Croce. W Hiszpanii około 60% garbarzy znajduje się w Katalonii (w Vic i Igualada w pobliżu Barcelony), a około 35% w Walencji, Murcji i Madrycie. W Portugalii, około 85 firm skoncentrowana jest w Lizbonie i regionie Doliny Tag (Alcanena), w Regionie Północnym (Porto) znajduje się około 15 firm. W Grecji są mniejsze regiony produkujące skórę: Saloniki, Kreta, i Ateny Podobne mniejsze ośrodki produkcji znajdują się także w Pirenejach Centralnych we Francji.

### **1.3 Sytuacja gospodarcza, inwestycje i zatrudnienie w przemyśle garbarskim w Unii Europejskiej**

Pomimo stopniowego rozszerzania Unii Europejskiej do 27 członków, całkowita liczba garbarni nadal spada. Podczas gdy w 1998 roku w UE-15 było jeszcze ponad 3 000 garbarni zatrudniających około 50 000 pracowników, sektor skór zmniejszył się do mniej niż 3 000 przedsiębiorstw i mniej niż 50 000 pracowników, w tym w nowych państwach członkowskich. W ciągu ostatniej dekady sektor skór stracił dodatkowo jedną trzecią zdolności przemysłowej i jedną trzecią siły roboczej. Znaczna część utraty zdolności przemysłowej przypisywana jest krajom Europy Północnej. Sadek liczby garbarni w Niemczech i Wielkiej Brytanii był szczególnie gwałtowny. Kraje Europy południowej, takie jak Włochy i Hiszpania także obecnie tracą przedsiębiorstwa z branży skórzanej.

Garbarnie w Europie to małe i średnie przedsiębiorstwa (MŚP) będące zasadniczo firmami rodzinnymi z wieloletnimi tradycjami. W Europie panuje tendencja redukcji mocy i wielkości produkcji, a wzrost obrotów jest powolny. Produkcja samej skóry jest mierzona w tonach, dla innych typów skóry środek odniesienia to metry kwadratowe.

Skóry są importowane w stanie surowym (zasalane na mokro lub sucho) lub jako częściowo przetworzone produkty, np. skóra „wet blue”. Coraz większy zakres wykorzystania importowanych materiałów pośrednich oznacza, że niektóre etapy procesu wytwarzania skóry przenoszą się do innych krajów, w szczególności do krajów trzeciego świata. Z punktu widzenia ochrony środowiska, taka sytuacja ma dwa skutki. Po pierwsze istotne z perspektywy środowiska, etapy procesu, takie jak procesy przeprowadzane w warsztacie mokrym i garbowanie są przenoszone do innych krajów, co prowadzi do „drastycznego wzrostu zanieczyszczenia środowiska” (ang. pollution creep). Po drugie do produkcji skór w krajach trzeciego świata mogą być wykorzystywane niektóre środki chemiczne, których zastosowanie w UE jest znacznie ograniczone lub zakazane, oraz następnie mogą pojawić się w ściekach z zakładów wykończeniowych.

#### **Struktura europejskiego przemysłu garbarskiego w 2007 r.**

Tabela 1.3 przedstawia rozmieszczenie produkcji skór w krajach europejskich w 2007 roku.

*Tabela 1.3: Struktura europejskiego przemysłu garbarskiego w 2007 r.*

Państwo	Pracownicy:	Przedsiębiorstwa	Obrót (tysiące EUR)	Eksport (%)	Produkcja (tysiące m <sup>2</sup> )	
					Bydło/ciele <sup>(1)</sup>	Owca/koza <sup>(2)</sup>
Belgia	124	1	21 742	94,70	492	
Finlandia	147	12	19 000	80,00		
Francja	1721	62	296 000	41,00	3490	3247
Niemcy <sup>(3)</sup>	2125	30	440 000	60,00	12 000	500
Grecja <sup>(4)</sup>	476	68				
Węgry	65	3	4 200	67,20		
Włochy	17 175	1496	5 435 578	67,00	126 742	40 603
Holandia <sup>(3)</sup>	380	15	85 000	75,00	3500 <sup>(1)</sup>	
Portugalia						
Słowenia						
Hiszpania	3 974	140	851 407	39,90	20 950	11 792

<b>Szwecja</b>	430	4	76 500	90,00	2400	80
<b>Zjednoczone Królestwo</b>	1300	25	220 000	75,00	3890	2170
<b>Litwa <sup>(3)</sup></b>	200	4	15 000	90,00	750	
<b>Bułgaria</b>		19				
<b>UE razem</b>	<b>28 117</b>	<b>1879</b>	<b>7 464 427</b>	<b>70,90</b>	<b>170 714</b>	<b>58 392</b>
<b>Norwegia</b>	102	2	19 000	95,00	431	
<b>Szwajcaria</b>						
<b>UE + EFTA razem</b>	<b>28 219</b>	<b>1881</b>	<b>7 483 427</b>		<b>171 145</b>	<b>58 392</b>
<sup>(1)</sup> Włączając skórę bawołą i inne skóry zrobione ze skór surowych. <sup>(2)</sup> Włączając skórę świńską i inne skóry zrobione ze skór surowych <sup>(3)</sup> Wstępne dane <sup>(4)</sup> W ilości: oszacowane przez Cotance. <i>Źródło:</i> [98, COTANCE 2008]						

Zapotrzebowanie na skórę zależy od wielu czynników, w tym od postrzegania przemysłu skórzanego przez konsumentów. Cena odgrywa tu zasadniczą rolę, zwłaszcza w środkowym i dolnym segmencie rynku.

Obecnie garbarze w Unii Europejskiej teraz dostosowują swoją produkcję do zapotrzebowania na skóry o wyższej jakości i w lepszym stylu. W niektórych przypadkach garbarze specjalizują się w produkcji na konkretne szczególnie wymagające rynki niszowych, które wymagają starannej technologicznej kontroli procesu (np. skóry stosowane w motoryzacji) lub nastawiają się na innowacje w modzie. W ciągu ostatnich dziesięcioleci w przemyśle skórzonym w Europie Zachodniej zarysowała się wyraźna tendencja przechodzenia z ilości na jakość, która nadal trwa.

Ogólnie rzecz biorąc najważniejszym rynkiem zbytu dla produkcji garbarzy z Unii Europejskiej pozostaje przemysł obuwniczy z udziałem na poziomie 50%. Przemysł odzieżowy odbiera około 20% wszystkich gotowych skór produkowanych w Unii Europejskiej. Skóra produkowana do obijania mebli i obić samochodowych stanowi 17% produkcji garbarzy w Unii Europejskiej, a sektor wyrobów skórzanych 13%. Wskaźniki te różnią się pomiędzy państwami członkowskimi. Kraje Europy Północnej (Szwecja, Niemcy, Austria i Wielka Brytania) stały się ważnymi dostawcami skór obiciowych dla przemysłu motoryzacyjnego i lotniczego. Skórzana tapicerka mebli jest produkowana w wielu krajach (Szwecja, Niemcy, Austria, Holandia, Włochy, Hiszpania, Polska i Słowacja).

Produkcja skóry dla sektora produkcji galanterii skórzanej jest także rozproszona po całej Europie (Włochy, Hiszpania, Portugalia, Finlandia, Bułgaria i Grecja).

Tabela 1.4. przedstawia względne proporcje wykorzystania skóry produkowanej w Europie przez najważniejsze sektory produkcji

*Tabela 1.4 Przeznaczenie skóry wyprodukowanej w Europie*

<b>Sposób wykorzystania skóry</b>	<b>Udział (%)</b>
Przemysł obuwniczy	50
Przemysł odzieżowy	20
Tapicerstwo	17
Inne gałęzie przemysłu	13



Produkcja skóry jest przemysłem surowco- i kapitałochłonnym. Surowce odpowiadają za 50-70% kosztów produkcji, praca za 7-15%, chemikalia 10% i energia 3%. Koszty ochrony środowiska dla unijnych garbarzy szacuje się na około 5% obrotów [22, DG III 1997]. Pozostałe 5 do 15% stanowią inne koszty produkcji. Liczby te odnoszą się do Europy w ujęciu ogólnym [90, Tanneries 2008].

Innowacje w przemyśle skórzanym w zakresie ochrony środowiska są zwykle skoncentrowane na środkach chemicznych, a nie na maszynach produkcyjnych. Najbardziej widoczne zmiany w XXI wieku zaszły w wykańczaniu skór, dotyczy to w szczególności zmian wykończenia na bazie wody, co było podyktowane wymaganiami w zakresie ochrony środowiska. Nowe środki chemiczne i procesy zostały opracowane tak, aby umożliwić wytworzenie skóry według wielu różnych specyfikacji. Dzięki wysokiej wydajności środków chemicznych do wykańczania, możliwe jest wyprodukowanie skóry o stosunkowo wysokiej jakości nawet z uszkodzonych skór z naturalnymi skazami. Wysoka jakość skóry anilinowej nie wymaga znacznych prac wykończeniowych, ale konieczne jest tu zastosowanie surowych skór bez skaz.

Wysoki koszt surowców sprawia, że eksperymenty z nie sprawdzonymi rozwiązaniami technologicznymi są ryzykowne, co może być z kolei barierą dla inwestycji. Inwestycje w zakresie lepszej ochrony środowiska są zazwyczaj wprowadzane z powodu wymagań ustawodawczych i/lub w celu minimalizacji kosztów. Barierą dla wprowadzenia nowych technik jest fakt, że nowe rozwiązania technologiczne często muszą być dostosowane do konkretnej garbarni. Jest to szczególnie istotne dla garbarzy, którzy konkurują na rynkach niszowych odznaczających się wysoką jakością oraz dla tradycyjnych rodzinnych garbarni.

## **1.4 Znaczenie ochrony środowiska w przemyśle garbarskim**

Produkcja skór jest przemysłem mocno zanieczyszczającym. 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 uwzględnić 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.

Tabela 3.1 w rozdziale 3.2 zawiera szczegółowy wykaz surowców oraz ważniejszych stosowanych środków pomocniczych, emisji do ścieków i powietrza, a także odpadów na każdym etapie procesu. Rysunek 2.4 w części 2.6.1 ilustruje wykorzystywane w procesie materiały i powstające strumienie ścieków.

Okolo 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 m<sup>3</sup> ścieków zawierających około 250 kg ChZT i 100 kg BZT [9, UNIDO-UNEP 1991]. 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. Rysunek 3.1 w rozdziale 3.2 przedstawia przegląd materiałów/produktów procesu produkcji skóry.

Spośród wszystkich garbarni świata, 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 [87, EURAR 21508 2005]. Ze względów bezpieczeństwa produktów garbarze w Europie stosują szczególne środki ostrożności, aby zapobiec utlenianiu chromu (III) do chromu (VI) w skórze podczas produkcji [85, Hauber i Knödler 2008]. Garbniki chromowe zastępuje się w ograniczonym stopniu ponieważ nie znaleziono alternatywnych środków pozwalających na produkcję skóry o takich samych właściwościach. Niektórzy użytkownicy, szczególnie producenci pojazdów, wymagają zastosowania alternatywnych garbników do skór im dostarczanych. W wielu państwach członkowskich instytucje udzielające pozwoleń lub operatorzy prowadzą monitoring chromu (VI) w ściekach z garbarni. Zidentyfikowane poziomy chromu (VI) były nieznaczące, lub poniżej progów wykrywalności.

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 [90, Tanneries 2008].

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. Kilka garbarni odprowadza je bezpośrednio do wód powierzchniowych. Większość garbarni odprowadzających ścieki do kanalizacji posiada jakąś formę zakładowej instalacji oczyszczania ścieków prowadzącej zarówno obróbkę wstępną jak biologiczne oczyszczanie.

Ogólnie rzecz biorąc szacuje się, że europejskie garbarnie bydlęce generują 400 000 ton osadu ściekowego rocznie oraz mniej więcej takie same ilości innych odpadów stałych o zawartości wilgoci między 40% a 80%. Zasadniczo substancje stałe powstające podczas wstępnej obróbki ścieków garbarskich wynoszą od 5 do 10% całkowitej objętości przetwarzanych ścieków. Osad powstały w wyniku tych operacji jest zwykle w postaci cieczy o zawartości substancji stałych na poziomie od 3 do 5% suchej masy.

Po zastosowaniu oczyszczania biologicznego na miejscu, łączna produkcja osadu może wzrosnąć o 50-100% w porównaniu do osadu wytworzonego podczas procesu wstępnego oczyszczania. Większość garbarni odwadnia osad, aby zmniejszyć objętość osadu do utylizacji. Zawartość suchej masy w odwodnionym osadzie wynosi zazwyczaj 25-40%. Korzyści z redukcji zanieczyszczeń w oczyszczalni ścieków należy zestawić z dodatkową produkcją szlamu.

Stałe odpady składają się z materiałów organicznych, takich jak białka i tłuszcze, brud i wykorzystywane w procesie środki chemiczne. Skład i objętość generowanych odpadów a w konsekwencji również możliwe do zastosowania opcje ich oczyszczania w dużym stopniu zależą od rodzaju zastosowanych procesów.

Dla wielu odpadów istnieje możliwość ponownego użycia i recyklingu. Rentowność opcji w zakresie ponownego użycia zależy nie tylko od składu, ale również od ceny alternatywnych surowców i wytworzonych ilości, jak również kosztów transportu do zainteresowanych użytkowników.

W niektórych państwach członkowskich składowanie odpadów o wysokiej zawartości składników organicznych podlega obecnie większym ograniczeniom niż miało to miejsce w przeszłości, głównie z powodu wprowadzenia przepisów dotyczących odpadów i ich składowania. Jednak składowanie jest nadal legalną opcją dla wielu frakcji odpadów w kilku państwach członkowskich, a w niektórych przypadkach jedyną dostępną drogą ich utylizacji. przepisy prawa miały duży wpływ na rozwój tendencji w zakresie ponownego wykorzystania i recyklingu będących w opozycji do ograniczania składowania. Państwa członkowskie zostały zobowiązane do ustanowienia krajowej strategii na rzecz redukcji odpadów ulegających biodegradacji kierowanych na składowiska odpadów. Powyższe strategie wpłynęły na garbarnie w całej Europie gdyż obejmują działania ograniczające wytwarzanie odpadów w szczególności poprzez recykling, kompostowanie, produkcję biogazu lub materiałów i energii odnawialnej.

Więcej niż 80% garbarni w Europie odprowadza ścieki do kanalizacji publicznej. Najważniejsze wyjątki od tej zasady obejmują garbarnie w tych częściach Włoch i Hiszpanii, gdzie występują klastry przemysłu skórzanego, które podłączone są do wspólnych oczyszczalni ścieków. Osad będzie również generowany w oczyszczalniach ścieków, które oczyszczają ścieki garbarskie razem z innymi ściekami przemysłowymi i domowymi. Nie ma danych na temat ilości dodatkowego osadu, który jest generowany w wyniku oczyszczania garbarskich odpadów w miejskich oczyszczalniach ścieków.

Sposoby unieszkodliwiania osadu powstałego w wyniku oczyszczania ścieków różnią się we wszystkich państwach członkowskich i są mocno uzależnione od lokalnych składowisk odpadów i dopuszczalności wykorzystania osadów na gruntach rolnych.

Emisje do powietrza mogą być toksyczne i / lub mogą zawierać substancje zapachowe, np. siarczki, amoniak, rozpuszczalniki organiczne, pyły i standardowe emisje gazów z dostaw energii i innych procesów spalania. Emisja rozpuszczalników organicznych została uregulowana przepisami prawa wprowadzonymi przez dyrektywę w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych, teraz zastąpioną rozdziałem V dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych.

Emisja substancji toksycznych, takich jak siarczki, amoniak i wiele rozpuszczalników organicznych może osiągnąć poziom wymagający rygorystycznej wentylacji w miejscu pracy [17, UNEP 1991]. Pył z operacji mechanicznych i barwników w proszku może również wymagać zastosowania specjalnych rozwiązań wentylacyjnych. Poważny problem może również stanowić zapach z substancji, takich jak siarczki, tiole i rozpuszczalniki organiczne i zapach w procesie gnicia.

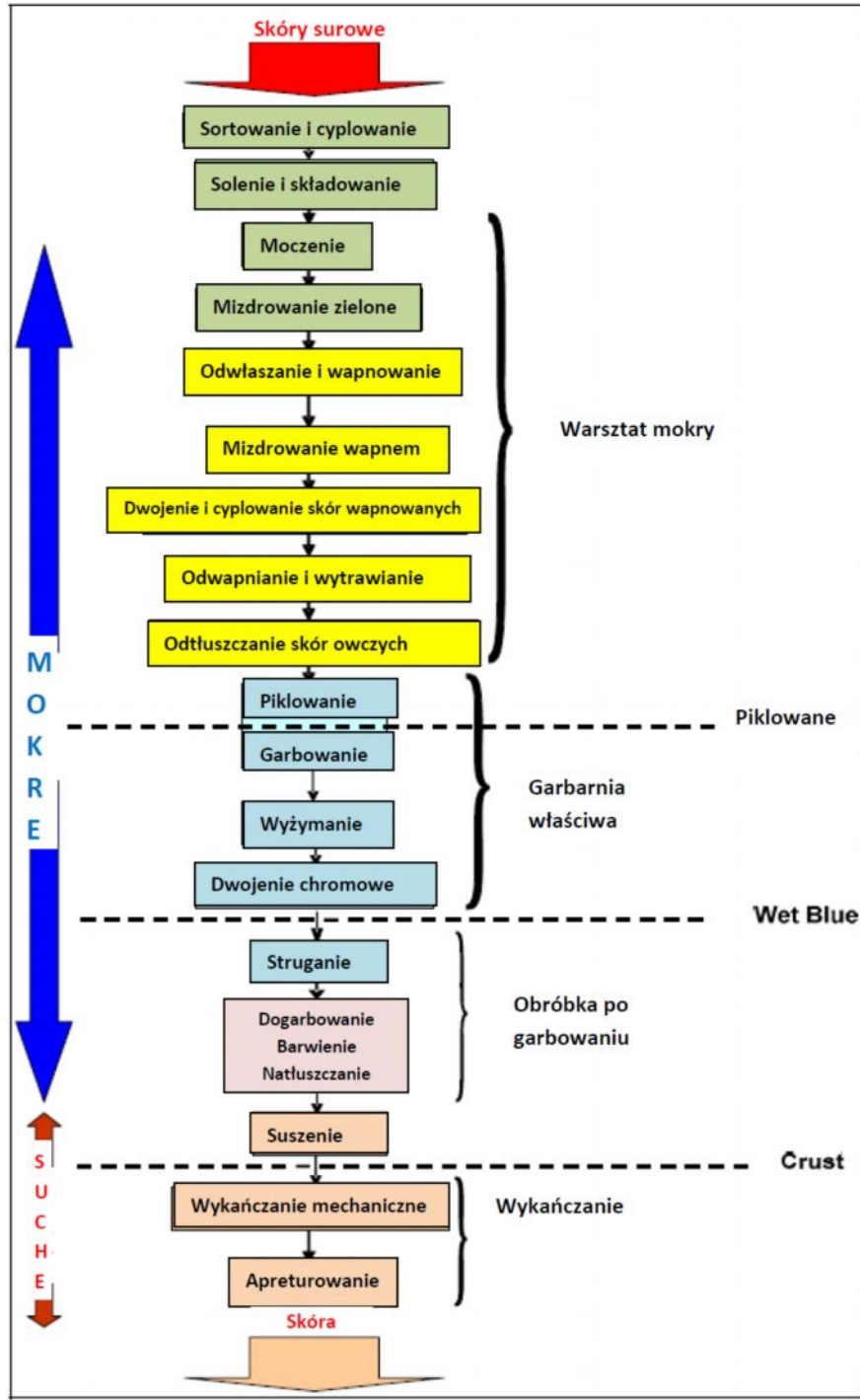
Emisja lotnych związków organicznych, NH<sub>3</sub>, siarczków oraz emisje z procesów spalania energetycznego mają istotne znaczenie z perspektywy jakości powietrza atmosferycznego. W przypadku spalania odpadów z garbarni należy wziąć pod uwagę emisje innych toksycznych substancji (chrom (VI), PCDD/F ze względu na chlorowcowane związki organiczne, WWA).

Garbarnia może wywierać bezpośredni wpływ na glebę i ewentualnie wody gruntowe, w szczególności przez przypadkowe wycieki chemikaliów wykorzystywanych w procesach i odpady.

Operatorzy garbarni zobowiązani są przestrzegać przepisów rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 określającego przepisy w zakresie zdrowia zwierząt i zdrowia publicznego, przepisy dotyczące zasad gromadzenia, transportu, przechowywania, obróbki, przetwarzania i stosowania lub unieszkodliwiania produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, Produkty uboczne pochodzenia zwierzęcego z państw trzecich, w tym skóry, mogą być importowane tylko zgodnie z systemem zatwierdzania określonym w rozporządzeniu.

## 2 STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI

Na rys. 2.1 przedstawiono możliwe etapy produkcji skór. Istnieją znaczne różnice pomiędzy poszczególnymi garbniami w zależności od rodzaju produkowanych skór.



Rysunek 2.1 Etapy procesów produkcji skór (garbowanie chromowe)

Procesy w warsztacie mokrym, w garbarni właściwej i w strefach obróbki po garbowaniu przeprowadzane są w wodzie lub „kąpeli”. Po obróbce po garbowaniu skóry są suszone i kolejne procesy to procesy suszenia.

Obróbka mokra w przeszłości dokonywana była w umocowanych pojemnikach lub zagłębieniach, a skóry przenoszono z jednego pojemnika do drugiego. Metoda ta nadal stosowana jest w niektórych garbarniach, w szczególności w przypadku garbowania roślinnego; obecnie jednak stosowane jest mieszanie mechaniczne skór lub wykorzystuje się płyn [50, Sharphouse 1983]. Pojemniki nie są opróżniane pomiędzy poszczególnymi partiami skór. Możliwe jest stosowanie kilku pojemników zawierających coraz większe stężenia tego samego roztworu do jednego etapu procesu produkcyjnego.

W większości garbarni, do których stosuje się niniejszy BREF, wykorzystuje się pojemniki obrotowe. Mogą to być bębny (pojemniki zamknięte obracające się na osiach poziomych) lub mieszadła (otwarte z jednej strony i obracające się pod kątem). W obydwu przypadkach możliwe jest przeprowadzenie kilku etapów produkcji, podczas gdy skóry pozostają w tym samym pojemniku, a płyn jest wymieniany lub poddany recyrkulacji.

Odtłuszczanie jako odrębny etap procesu produkcyjnego stosowane jest wyłącznie do skór owczych i świńskich i możliwa jest produkcja strumienia ścieków zawierających surfaktanty. Skóry owcze można przetwarzać bez odwłazania w celu produkcji skór owczych z wełną.

Wszystkie etapy procesu produkcyjnego mogą nie być realizowane przez ten sam podmiot lub w tej samej lokalizacji. Niektóre półprodukty są bardziej stabilne od innych i w przypadku, gdy możliwe są opóźnienia, transfer pomiędzy procesorami dokonywany jest na jednym z etapów oznaczonych linią przerywaną na rys. 2.1. Skóry owcze są zwykle sprzedawane w stanie piklowanym, podczas gdy skóry bydłce są zwykle sprzedawane na etapie stanu mokrego wygarbowanego („wet blue”). Oba rodzaje można sprzedawać jako skóry typu „crust”. Bardziej dogłębny podział obróbki możliwy jest w zakładach skupiających kilka garbarni.

Osoba lub firma zajmująca się obróbką skór owczych do stanu piklowanego nazywana jest skórnikiem.

W Unii europejskiej nie istnieje żaden standardowy wzorzec handlowania skórą ani forma, w jakiej skóry powinny być dostarczane do garbarni do obróbki. Skóry można:

- dostarczać bezpośrednio z lokalnych rzeźni
- uzyskiwać od handlarzy skórąmi
- uzyskiwać z giełd skór
- sprzedawać i kupować na rynkach międzynarodowych.

## **2.1 Odbiór i składowanie skór**

### **2.1.1 Sortowanie**

Sortowanie może mieć miejsce w rzeźni, u handlarzy i/lub w garbarni. W momencie odbioru skóry można sortować według różnych kategorii rozmiarowych, wagowych lub jakościowych. Skóry sortuje się również według płci zwierzęcia. Materiały nienadające się do produkcji określonego rodzaju skór można sprzedawać innym garbarzom.

### **2.1.2 Cyplowanie**

Cyplowanie dokonywane jest zwykle w trakcie procesu sortowania. Niektóre fragmenty surowych skór (kończyny, ogony, głowy, wymiona itp.) można odciąć. Etap ten może mieć miejsce w rzeźni, ale również w garbarniach. W efekcie tego procesu produkowane są odpady podlegające kontroli zgodnie z rozporządzeniem w sprawie produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego.

### **2.1.3 Solenie i składowanie**

Solenie jest procesem zapobiegającym rozkładowi skór od momentu oskórowania w rzeźni do rozpoczęcia procesów produkcyjnych w warsztacie mokrym [4, Andres 1997] [16, Frendrup 1999].

Solenie ma miejsce w rzeźni, u handlarza skórami, na giełdzie skór lub w garbarni. W niektórych przypadkach niezbędne może być powtórzenie tego etapu w garbarni, np. w przypadku, gdy chłodzone skóry solone są do dłuższego składowania lub gdy pierwotne solenie było niewystarczające do wysuszenia skór.

Metody solenia na potrzeby długoterminowego przechowywania (do sześciu miesięcy) obejmują solenie, trzymanie w solance, suszenie i suszenie w solance. Metody solenia na potrzeby długoterminowego przechowywania stosowane są w sytuacji, gdy skóry przeznaczone są do obrotu handlowego, w szczególności międzykontynentalnego. Na przykład we włoskim przemyśle skórzanym wiele surowców importowanych jest w formie solonej lub suszonej.

Metody solenia na potrzeby krótkoterminowego przechowywania (2-5 dni) obejmują chłodzenie przy użyciu kruszonego lodu lub w chłodni oraz za pomocą biocydów. Metody te stosowane są w sytuacji, gdy dostawy bezpośrednie dokonywane są ze stosunkowo lokalnych źródeł.

Skóry składowane są zwykle w stanie, w jakim zostały odebrane w garbarni, na paletach, w pomieszczeniach wentylowanych lub klimatyzowanych i/lub chłodzonych, w zależności od wybranej metody solenia. Skóry z magazynu pobierane są do warsztatu mokrego.

## **2.2 Procesy w warsztacie mokrym (lub w warsztacie wapnienia)**

Procesy w części zakładu nazywanej warsztatem mokrym lub warsztatem wapnienia często przeprowadzane są w tych samych pojemnikach technologicznych, przy zmianie kąpeli i substancji chemicznych. Zgodnie z obecną praktyką stosuje się mieszadła (zob. rys. 2.2) lub bębny (zob. rys. 2.3).



Rysunek 2.2: Mieszadło

### **2.2.1 Moczenie**

Moczenie ma na celu umożliwienie skórom ponowne wchłonięcie wszelkiej wody utraconej po oskórowaniu, w procesie solenia lub podczas transportu. Moczenie służy również do oczyszczenia skór (usunięcia odchodów, krwi, kurzu itp.) i do usunięcia materiału fibrylarnego.

Stosowane metody moczenia zależą od stanu skór. Proces przeprowadzany jest najczęściej w dwóch etapach: moczenia wstępnego w celu usunięcia soli i kurzu oraz moczenia głównego. Czas moczenia może obejmować od kilku godzin do kilku dni.

W trakcie moczenia mogą rozwinąć się bakterie gnilne; aby ograniczyć ich działalność, można dodać biocydy. W zależności od rodzaju moczonych surowców, możliwe jest zastosowanie innych dodatków, np. surfaktantów i preparatów enzymatycznych.

### **2.2.2 Odwłaznianie i wapnowanie skór bydlęcych**

Celem odwłazniania i wapnowania jest usunięcie włosów, naskórka i do pewnego stopnia białek fibrylarnych oraz przygotowanie skór do usunięcia przylegającego mięsa i tłuszczu w procesie mizdrowania.

Usunięcia włosów dokonuje się metodami chemicznymi i mechanicznymi. Materia keratynowa (włosy, cebulki włosów, naskórek) i tłuszcz są zwykle usuwane ze skór przy użyciu siarczków (NaHS lub Na<sub>2</sub>S) i wapna. Alternatywą dla siarczków nieorganicznych są organiczne związki siarki, np. tiole czy tioglikolan sodu w połączeniu z mocnymi zasadami. Czasami dodawane są preparaty enzymatyczne w celu uzyskania lepszych wyników procesu.



Po wapnowaniu w garbarni uznanej przez właściwy organ za „zakład technologiczny”, skóry nie podlegają już kontroli produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego.

### **2.2.3 Papkowanie i wapnowanie skór owczych**

Celem papkowania jest doprowadzenie do rozpadu cebulek włosowych w skórze, tak by możliwe było łatwe wyciągnięcie ze skóry jak największej ilości nieuszkodzonego włókna wełnianego.

Papka, roztwór siarczku sodu o stężeniach pomiędzy 5 a 20%, wzmocniony taką samą ilością wapna uwodnionego, rozprowadzana jest na skórze od strony mizdry i pozostawiana tak na kilka godzin. Rozpuszczalne substancje chemiczne zawarte w papce przenikają skórę od strony mizdry i rozpuszczają podstawowe młode komórki naskórka i cebulki włosów, obluźwiając włosie lub wełnę, które mogą być następnie łatwo usunięte poprzez przetarcie skóry lub lekkie ciągnięcie. Papka rozprowadzana jest ręcznie lub przy użyciu maszyn natryskowych. Kilka godzin po zastosowaniu papki można „wyciągnąć” wełnę ze skóry, zarówno ręcznie, jak i metodami mechanicznymi. Po wyciągnięciu wełny skóry wapnowane są w pojemnikach technologicznych w tym samym celu, co wapnowane skóry bydłowe.

### **2.2.4 Mizdrowanie**

Mizdrowanie to mechaniczne usuwanie ze skór nadmiaru materii organicznej (tkanki łącznej, tłuszczu itp.). Skóry przesuwane są pomiędzy wałkami i obracającymi się spiralnymi ostrzami mizdrownicy [33, BLC 1995].

Mizdrowanie można przeprowadzić przed moczeniem, po moczeniu, po wapnowaniu lub po piklowaniu. Proces mizdrowania nazywany jest zielonym („green fleshing”), jeżeli usuwanie materii organicznej ma miejsce przed wapnowaniem i odwłaszaniem. W przypadku, gdy mizdrowanie przeprowadzane jest po wapnowaniu i odwłaszaniu, nazywane jest mizdrowaniem wapnem („lime fleshing”). Skóry owcze można mizdrować w stanie piklowanym. W efekcie mizdrowania powstają ścieki zawierające zawiesinę z tłuszczu i mięsa.

### **2.2.5 Dwojenie**

Celem dwojenia jest uzyskanie skór o ustalonej grubości. Skóry dwojone są poziomo wzdłuż dwoiny licowej, a w przypadku, gdy skóra jest wystarczająco gruba, wzdłuż dwoiny mizdrowej. Dwojenie przeprowadzane jest za pomocą dwojarek taśmowych. Skóry mogą być dwojone w stanie wapnowanym lub w stanie garbowanym.

### **2.2.6 Odwapnianie**

Po procesie wapnowania obecność wapna lub innych zasad w skórze nie jest już konieczna, a w większości przypadków może negatywnie wpływać na dalsze garbowanie. Proces odwapniania obejmuje stopniowe obniżanie pH (poprzez płukanie w świeżej wodzie lub słabymi roztworami kwasów, lub solami, np. chlorkiem amonu lub siarczanem amonu czy kwasem bornym) i zwiększenie temperatury wraz z usunięciem pozostałości po substancjach chemicznych i rozłożonych składników skóry.

Stopień odwapnienia zależy od rodzaju ostatecznej skóry; po odwapnieniu pełnym można uzyskać bardziej miękką skórę, podczas gdy po odwapnieniu częściowym uzyskiwana skóra jest bardziej twarda. Na tym etapie skóry są gotowe do garbowania roślinnego, jednak na potrzeby garbowania chromowego odwapnione skóry muszą zostać poddane dalszej obróbce obejmującej wytrawianie i piklowanie. Odwapnione skóry należy niezwłocznie poddać dalszej obróbce, ponieważ od momentu usunięcia zasad może nastąpić namnażanie się bakterii gnilnych.

Zakwaszenie płynów nadal zawierających siarczek może skutkować wytworzeniem siarkowodoru. Problemu tego można uniknąć dzięki wcześniejszemu zastosowaniu nadtlenu wodoru lub wodorosiarczynu sodu w celu utlenienia siarczku.

Zastosowanie dwutlenku węgla zamiast soli amonu zmniejsza uwalnianie się amoniaku zawartego w ściekach (zob. część 4.5.5.1).

### **2.2.7 Wytrawianie**

Po procesie odwłazania powierzchnia skóry jest oczyszczona, nie są jednak usunięte pojedyncze cebulki włosów i pigmenty niepożądane w przypadku niektórych rodzajów skór. Takie cebulki włosów i pigmenty usuwane są w procesie wytrawiania. Do wytrawiania stosuje się dostępne w obrocie handlowym enzymy proteolityczne.

## 2.3 Procesy w garbarni właściwej

Procesy w części zakładu nazywanej garbarnią właściwą często przeprowadzane są w tych samych pojemnikach technologicznych, przy zmianie kąpeli i substancji chemicznych. W przypadku garbowania chromowego stosowane pojemniki to zwykle bębny (zob. rys. 2.3).



Rysunek 2.3: Bębny

### 2.3.1 Odtłuszczanie

Odtłuszczanie ma największe zastosowanie w przypadku obróbki skór owczych, w których zawartość naturalnego tłuszczu wynosi 10-20% masy suchej. Odtłuszczanie jako odrębny proces nie jest zwykle przeprowadzane w odniesieniu do skór bydłęcych. Ze względu na naturę tego tłuszczu jest on trudno usuwalny, ponieważ zawiera glicerydy i ma wysoką temperaturę topnienia.

Nadmiar łoju w skórze może uniemożliwiać jednolite przenikanie garbnika lub barwnika, co utrudnia proces wykończenia i przyczynia się do tworzenia ciemnych i tłustych plam na wykończonej skórze. Odtłuszczanie skór tłustych jest szczególnie istotne w czasie poprzedzającym reakcję soli chromu z łojem, w efekcie której tworzą się nierozpuszczalne związki mydeł i chromu, które są później trudne do usunięcia [50, Sharphouse 1983].

Trzy powszechnie przyjęte metody odtłuszczania obejmują:

1. odtłuszczanie w medium wodnym z rozpuszczalnikiem organicznym i surfaktantem niejonowym
2. odtłuszczanie w medium wodnym z surfaktantem niejonowym
3. odtłuszczanie w medium reakcji.

### 2.3.2 Piklowanie

Piklowanie przeprowadza się w celu obniżenia pH skór przed garbowaniem mineralnym i niektórymi rodzajami garbowania organicznego (np. garbowania chromowego, garbowania aldehydem

glutarowym i garbowania roślinnego), sterylizując skórę, finalizując proces wytrawiania i poprawiając przenikanie dalszych substancji garbujących.

Wybór precyzyjnych parametrów piklowania zależy od dalszych etapów garbowania. Piklowanie polega na obróbce wytrawionych partii skór roztworem kwasu siarkowego i soli kuchennej. Proces ten służy nie tylko do przygotowania skór do dalszego garbowania, ale również, w razie konieczności, do przechowywania skór przez długie okresy. PH medium utrzymywane jest w okolicach 3,5.

Garbowanie może być przeprowadzane w kąpeli piklującej, w przypadku, gdy obydwa procesy realizowane są w tej samej lokalizacji.

### 2.3.3 Garbowanie

W procesie garbowania włókna kolagenowe stabilizowane są za pomocą garbników tak, że skóra nie jest już podatna na rozkład lub gniciu. W procesie tym włókna kolagenowe stabilizowane są za pomocą wiązań poprzecznych garbników. Po garbowaniu skóry nie ulegają gniciu, a ich stabilność wymiarowa, odporność na czynniki mechaniczne i odporność na wysokie temperatury rośnie [3, Andres 1995] [2, HMIP 1995].

Istnieje wiele różnych metod i materiałów służących do garbowania, a ich wybór w znacznej mierze zależy od wymaganych właściwości wykończonej skóry, kosztu materiałów, możliwości dostępnego zakładu oraz rodzaju surowca.

Większość garbników można przypisać do jednej z następujących grup:

- garbniki mineralne
- garbniki roślinne
- syntany
- aldehydy
- garbniki tłuszczowe.

Najczęściej stosowanym garbnikiem jest zasadowy siarczan chromu ( $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ). Znaczna część (80-90%) wszystkich produkowanych obecnie skór garbowanych jest przy użyciu soli chromu.

Z drugiej strony, chrom sześciowartościowy (chrom (VI)) nie jest wykorzystywany w procesie garbowania i nie generuje efektów garbowania. Ewentualne powstawanie chromianu w skórze w trakcie produkcji (zob. część 1.4) zależy od efektów synergicznych różnych czynników. Podwyższenie pH w trakcie neutralizacji stanu mokrego wygarbowanego („wet blue”) ułatwia utlenienie chromu (III) do chromu (VI). Korzystne warunki do wytworzenia chromu (VI) zapewnia również suszenie skóry i jej bezpośrednich produktów. Kwasy tłuszczowe zawarte w emulsji tłuszczowej mogą mieć szczególnie istotny wpływ (tłuszcze nienasycone mogą przyczyniać się do utleniania chromu).

W celu uniknięcia wytwarzania chromu (VI) możliwe jest podjęcie następujących działań zapobiegawczych:

- Zastosowanie reduktora jako pośrednika w procesie neutralizacji skóry „wet blue”.

- Unikanie stosowania amoniaku jako czynnik odwadniający skórę typu „crust” przed barwieniem.
- Zastosowanie roślinnych środków dogarbujących do skóry garbowanej chromowo lub dodanie niewielkiej ilości garbnika roślinnego (np. 0,25-4% w zależności od garbnika) na etapie dogarbowania. Szczególnie skuteczne w tym zakresie są garbniki roślinne uzyskiwane z tary.
- Wybór środka natłuszczającego niezawierającego prostych lub złożonych nasyconych kwasów tłuszczowych w stanie wolnym lub w postaci estrów.
- Stosowanie środków natłuszczających zawierających antyoksydanty.
- Odtłuszczanie skór o wysokiej zawartości naturalnego łoju (skóry owcze i świńskie) przed garbowaniem.

[85, Hauber i Knodler 2008] [159, Rydin 2002].

Istnieje kilka rodzajów systemów garbowania roślinnego, a rodzaje skór produkowanych w ramach poszczególnych systemów nie mają cech porównywalnych ze skórami garbowanymi chromowo, np. odporności na wysokie temperatury czy elastyczności. Z drugiej strony, niektóre cechy skór garbowanych roślinnie, np. tłoczenie, polerowanie, są unikalne dla tego rodzaju skór.

### **2.3.4 Suszenie, wywieszanie, wyżymanie i naciąganie**

Po garbowaniu skóry są suszone, płukane i albo wywieszane (na specjalnym „koźle”) w celu „dojrzewania” (umożliwienia dalszego utrwalenia garbowania i naciągnięcia włókien), albo wyładowywane do pudeł i następnie wyżymane (przeciskane pomiędzy wałkami) w celu zmniejszenia wilgotności przed dalszym oddziaływaniem mechanicznym, takim jak dwojenie i struganie.

Naciąganie można przeprowadzić w celu rozciągnięcia skóry. Istnieją maszyny łączące funkcję wyżymania z naciąganiem.

Po wyżymaniu i naciąganiu skóry można posortować według poszczególnych klas, a następnie poddać je dalszej obróbce lub sprzedać na rynku.

### **2.3.5 Struganie**

Struganie ma na celu redukcję i/lub wyrównanie grubości całej skóry. Skóry przepuszcza się przez maszynę wyposażoną w szybkoobrotowy cylinder odcinający delikatne, cienkie fragmenty od strony mizdry. Struganie można przeprowadzać w odniesieniu do skóry garbowanej lub typu „crust”. Drobne kawałki skóry powstałe w wyniku strugania nazywane są odpadami ze strugania.

## **2.4 Obróbka po garbowaniu (wykańczanie kąpielowe)**

Obróbka po garbowaniu lub wykańczanie kąpielowe obejmuje neutralizację i płukanie, a następnie dogarbowanie, barwienie i natłuszczanie, najczęściej przeprowadzane w jednym pojemniku technologicznym. Na tym etapie produkcji mogą być również przeprowadzane czynności specjalistyczne, aby zapewnić określone właściwości skóry, np. hydrofobowość lub wodoodporność, oleofobowość, przepuszczalność gazu, zdolność do ograniczenia rozprzestrzeniania się ognia, ścieralność czy antyelektrostatyczność.

### **2.4.1 Neutralizacja**

Neutralizacja to proces przywracania pH wygarbowanych skór do poziomu odpowiedniego dla etapów dogarbowania, barwienia i natłuszczania.

### **2.4.2 Bielenie**

Skóry poddane garbowaniu roślinnemu zawierające wełnę lub włosie mogą wymagać bielenia w celu usunięcia przebarwień lub obniżenia stopnia zabarwienia włosa, wełny czy skóry przed dogarbowaniem i barwieniem.

### **2.4.3 Dogarbowanie**

Dogarbowanie może być przeprowadzane w celu:

- poprawy jakości dotykowej i wygody użytkowania skór;
- wypełnienia luźniejszych i bardziej miękkich części skór w celu produkcji skór o bardziej jednolitych właściwościach fizycznych i o większej wartości ekonomicznej dla klienta;
- wsparcie produkcji skór z licem korygowanym;
- poprawy odporności na zasady i pot;
- poprawę właściwości „odwadniających” (podatności na rehydrację) skór, wspierających proces barwienia.

Do dogarbowania skór można zastosować szeroką gamę środków chemicznych. Środki te można zasadniczo podzielić na następujące kategorie: ekstrakty garbników roślinnych, syntany, aldehydy, garbniki mineralne i żywice.

### **2.4.4 Barwienie**

Proces barwienia ma na celu ujednoczenie koloru na całej powierzchni każdej skóry oraz precyzyjne dopasowanie barwy skór w pakiecie komercyjnym. Zwykle stosowane są barwniki kwaśne na bazie wody. Barwniki zasadowe i reaktywne są coraz rzadziej stosowane w branży skórzanej.

### **2.4.5 Natłuszczanie**

Skóry należy natłuścić, aby uzyskać określone właściwości produktu i przywrócić zawartość tłuszczu utraconą w efekcie wcześniejszych procesów. Zastosowane oleje mogą być pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego, jak również mogą to być syntetyki oparte na olejach mineralnych.

Wypychanie to stara technika stosowana przede wszystkim w przypadku cięższej skóry poddanej garbowaniu roślinnemu. Wyżęta skóra poddawana jest obróbce w bębnie zawierającym mieszanę stopionych tłuszczów [11, Heidemann 2000].

Dogarbowana, zabarwiona i natłuszczona skóra jest zwykle myta przed wywieszeniem na „koźle” w celu „dojrzewania” (umożliwienia tłuszczom migrację z powierzchni do wnętrza skóry).

#### **2.4.6 Suszenie**

Suszenie ma na celu wysuszenie skóry przy optymalizacji jakości i powierzchni. Istnieje wiele technik suszenia i niektóre z nich mogą być stosowane łącznie. Każda z tych technik w określony sposób wpływa na właściwości skóry.

Techniki suszenia obejmują wyżymanie, naciąganie, suszenie poprzez wywieszanie, suszenie próżniowe, suszenie skór rozpiętych na płytach za pomocą kołków i suszenie skór naklejonych na płytach. Co do zasady, przed zastosowaniem innych technik suszenia mających na celu dalsze wysuszenie skóry przeprowadza się wyżymanie i naciąganie w celu obniżenia wilgoci metodą mechaniczną.

Po wysuszeniu skóra może być określana jako skóra typu „crust”. Skóra typu „crust” to półprodukt, który może być przedmiotem obrotu handlowego.

## **2.5 Wykańczanie właściwe (na sucho)**

Ogólnym celem wykańczania jest poprawa wyglądu skóry oraz zagwarantowanie cech produktu przewidywanych dla wykończonej skóry w odniesieniu do:

- barwy
- połysku
- odczuć w dotyku
- elastyczności
- przylegania
- odporności na ścieranie,

jak również innych cech wymaganych do użytku końcowego, w tym:

- rozciągliwości;
- „dotarcia”;
- odporności na światło i pot;
- przepuszczalności pary wodnej, oraz
- odporności na wodę.

Co do zasady, procesy w zakresie wykańczania można podzielić na procesy mechaniczne i apretuowanie.

### **2.5.1 Wykańczanie mechaniczne**

W celu poprawienia wyglądu i miękkości skóry można zastosować szeroką gamę procesów wykańczania mechanicznego. Najczęściej stosowane procesy wykańczania mechanicznego obejmują:

- kondycjonowanie (optymalizacja wilgotności skóry na potrzeby dalszych procesów);
- międlenie (zmiękczenie i rozciąganie skóry);
- szlifowanie/odpylanie (szlifowanie powierzchni skóry i usuwanie powstałego pyłu z powierzchni skóry);
- walcowanie na sucho (zmiękczenie metodą mechaniczną);
- polerowanie;
- prasowanie (spłaszczanie);
- wytłaczanie wzoru na powierzchni skóry.



Procesy te mogą mieć miejsce przed apretuowaniem lub po nim, bądź pomiędzy poszczególnymi partiami apretury. Powyższa lista nie jest wyczerpująca. Istnieje wiele innych procesów dotyczących szczególnych rodzajów skór, np. skór podeszwowych, skóry z wełną czy skóry o efektach specjalnych.

## **2.5.2 Apretuowanie**

Celem apretuowania jest:

- zapewnienie ochrony przed zanieczyszczeniem (wodą, olejem, plamami);
- zapewnienie odpowiedniej barwy;
- zmiana miękkości i połysku;
- zapewnienie atrakcyjnego, modnego wyglądu lub szczególnych efektów;
- spełnienie innych wymagań klienta.

Istnieje wiele metod apretuowania, z których każda ma swoje zalety i wady. Aby uzyskać pożądany efekt produktu końcowego można kilka metod stosować łącznie. Co do zasady rozróżnia się następujące rodzaje apretuowania:

- napawanie skóry lub nanoszenie apretury pędzelkiem na powierzchnię skóry;
- powlekanie natryskowe;
- powlekanie kurtynowe, tj. przepuszczanie skóry przez kurtynę apretury;
- powlekanie walcowe, tj. rozprowadzanie apretury za pomocą wałka;
- powlekanie transferowe, tj. naniesienie błony/folii na uprzednio potraktowaną substancją klejącą skórę.

## **2.6 Ograniczanie potencjalnego uwalniania zanieczyszczeń do środowiska**

Głównymi produktami uwalnianymi do środowiska z garbarni są ścieki, pozostałości stałe i zapachy. Przed uwolnieniem do środowiska może być konieczne ich oczyszczenie zgodnie z opisem poniżej.

### **2.6.1 Strumienie ścieków**

Garbarnie generują ścieki o zwykle wysokiej zawartości zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Ze względu na fakt, iż w garbarniach mają miejsce liczne połączone procesy z wykorzystaniem szerokiej gamy surowców, wytwarzane ścieki mają złożony skład, a ich charakterystyka różni się w zależności od czasu, procesu i garbarni. Główne rodzaje wkładów i produkowanych ścieków przedstawiono schematycznie na rys. 2.4.

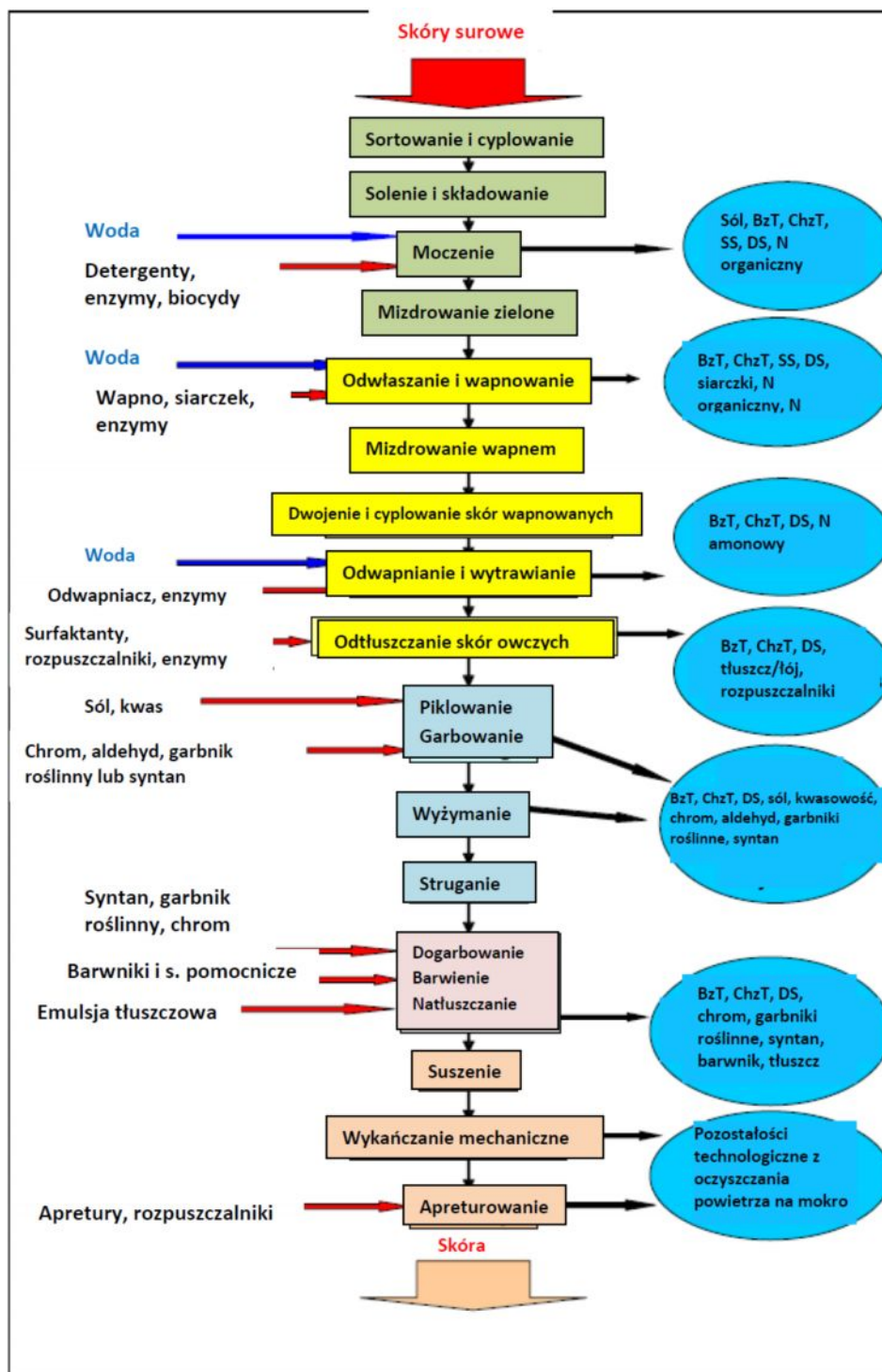
Ścieki z garbarni można całkowicie oczyszczać na miejscu, tak, by spełnić normy określone dla zrzutów do wód powierzchniowych, bądź można dokonywać ich zrzutów w postaci nieoczyszczonej, a oczyszczanie przeprowadzane jest w innym miejscu. W niektórych garbarniach oczyszczanie przebiega częściowo na miejscu, a częściowo poza terenem garbarni. Oczyszczanie ścieków poza garbarnią może mieć miejsce w wyspecjalizowanych oczyszczalniach obsługujących zespoły garbarni lub w oczyszczalniach obsługujących daną miejscowość.

Strategie oczyszczania ścieków wytwarzanych przez garbarnie są tak złożone, że trudno jest podjąć się jakiegokolwiek generalizacji, jednak w większości przypadków obejmują wybrane metody wymienione w tabeli 2.1.

*Tabela 2.1.: Metody oczyszczania ścieków stosowane przez garbarnie*

<b>Wstępne oczyszczenie mechaniczne</b>	Obejmuje usuwanie tłuszczów, olejów i toju oraz usuwanie ciał stałych poprzez sedymentację.
<b>Oczyszczanie fizykochemiczne</b>	Obejmuje utlenianie, wytrącanie, sedymentację, flotację, wyrównywanie przepływów i neutralizację. Przeprowadzane jest przede wszystkim w celu usunięcia materii organicznej, siarczków ze ścieków z warsztatu mokrego oraz chromu (III) z procesów przeprowadzanych w trakcie i po garbowaniu.
<b>Oczyszczanie biologiczne</b>	Obejmuje bioaerację lub filtry zraszane. Obniżana jest wysoka zawartość substancji organicznych. W państwach o wysokich limitach uwalniania azotu do środowiska proces ten obejmuje również etap nitryfikacji/denitryfikacji.
<b>Sedymentacja</b>	Sedymentacja wtórna służy do oddzielenia osadu od oczyszczonego odpływu ścieków. Osad pierwotny pochodzący ze zbiornika mieszającego i wyrównawczego, jak również nadmiarowy osad z oczyszczania biologicznego, jest zbierany i oczyszczany w zbiorniku buforowym.

W celu zmniejszenia objętości osadu do utylizacji stosowane jest zwykle odwodnienie. Przeprowadzane jest zwykle przy użyciu urządzeń mechanicznych, takich jak prasy filtracyjne czy wirówki, niekiedy następuje po nim suszenie. Przed odwodnieniem można zastosować zagęszczacze osadu, aby dalszy osad był bardziej gęsty.



Rysunek 2.4: Podstawowe wkłady i odprowadzane ścieki

## 2.6.2 Produkty uboczne i odpady

Do wyrobu skóry wykorzystuje się zaledwie 20-25% masy surowych skór. Dokładna wartość procentowa zależy od gatunku zwierzęcia i specyfikacji produktu. Pozostała masa wraz z niewykorzystaną częścią środków chemicznych stosowanych w procesach technologicznych uwalniana jest do ścieków lub na określonym etapie procesu staje się pozostałością technologiczną.

Pozostałości technologiczne z garbarni można podzielić na produkty uboczne, odpady inne niż odpady niebezpieczne oraz odpady niebezpieczne.

Zharmonizowany wykaz odpadów opracowała Komisja Europejska (decyzja Komisji 2000/532/WE). W tabeli 2.2 przedstawiono fragment tego wykazu dotyczący odpadów z garbarni.

*Tabela 2.2.: Europejski wykaz odpadów*

Nr kodu na wykazie odpadów	Opis odpadów
<b>04 01</b>	<b>Odpady z przemysłu skórzanego i futrzarskiego</b>
04 01 01	Odpady z mizdrowania i dwoin wapniowych
04 01 02	Odpady z wapnowania
04 01 03 <sup>(1)</sup>	Odpady z odtłuszczania zawierające rozpuszczalniki bez fazy ciekłej
04 01 04	Ług garbarski zawierający chrom
04 01 05	Ługi garbarskie nie zawierające chromu
04 01 06	Osady zawierające chrom, w szczególności z zakładowych oczyszczalni ścieków
04 01 07	Osady nie zawierające chromu, w szczególności z zakładowych oczyszczalni ścieków
04 01 08	Odpady skóry garbowanej zawierające chrom (wióry, obcinki, pył ze szlifowania skór)
04 01 09	Odpady z wzbogacania i wykańczania
04 01 99	Inne niewymienione odpady
<sup>(1)</sup> Odpady niebezpieczne na mocy dyrektywy 91/689/EWG.	

W wykazie odpadów nie ma rozróżnienia pomiędzy mizdrowaniem „zielonym”, a mizdrowaniem wapnem. Rozróżnienie takie może zostać wprowadzone w wykonaniu rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 o produktach ubocznych pochodzenia zwierzęcego. O ile właściwy organ uzna garbarnię za „zakład”, wapnowane materiały nie muszą być zgodne z wymogami rozporządzenia o produktach ubocznych pochodzenia zwierzęcego.

Pozostałości technologiczne obejmują sól, włosie lub wełnę, odpady z cyplowania, mizdrowania, dwojenia, strugania, tłuszcze, łój, olej maszynowy, osady powstałe w wyniku oczyszczania ścieków i utylizacji odpadów oraz pozostałości środków chemicznych stosowanych w procesach wykańczania, rozpuszczalniki organiczne oraz środki chemiczne stosowane w procesach innych niż proces wykańczania, cząstki stałe z oczyszczania powietrza, opakowania i inne [3, Andres 1995]. Rodzaj odpadów i ich ilość różnią się znacznie w zależności od procesów stosowanych do produkcji skóry i oczyszczania ścieków.

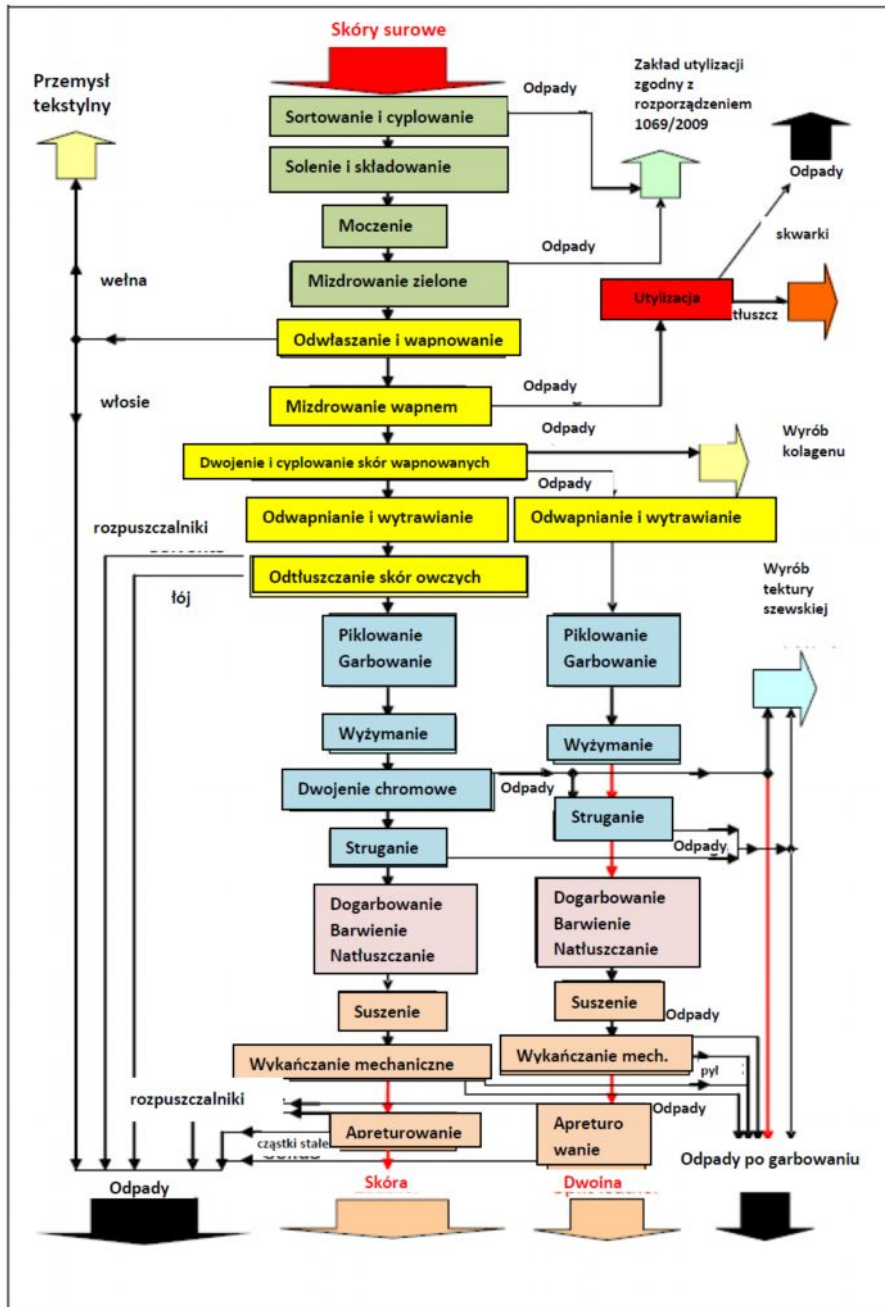
Niektóre pozostałości technologiczne, takie jak odpady z mizdrowania, dwojenia wapnem, łój, odpady ze strugania i cyplowania, mogą być sprzedawane lub przekazywane jako surowce do innych sektorów przemysłowych. Niektóre odpady mogą być przetwarzane na terenie garbarni tak, by ułatwić ich ponowne użytkowanie lub utylizację. Przetwarzanie takie może obejmować odwodnienie, kondensację, topienie, trawienie beztlenowe, kompostowanie i obróbkę termiczną.

Ze względu na wysokie nakłady inwestycyjne wiele z tych opcji nie jest opłacalnych na małą skalę. Dlatego garbarnie często korzystają ze wspólnych zamiejscowych zakładów oczyszczania lub

transportują pozostałości technologiczne do zakładów oczyszczania jako dodatek do innych odpadów. Problemy związane z pozostałościami technologicznymi dotyczą zanieczyszczeń chemicznych i zapachów.

Decyzja o wyborze konkretnej opcji przez określoną garbarnię zależy przede wszystkim od dostępności lokalnej branż wykorzystujących pozostałości technologiczne z garbarni, jak również od dostępności lokalnej zakładów oczyszczania i utylizacji odpadów.

Ewentualne współprodukty, produkty uboczne i odpady przedstawiono schematycznie na rys. 2.5.



Rysunek 2.5: Możliwe współprodukty, produkty uboczne i odpady

### **2.6.3 Emisje do powietrza**

W porównaniu ze zrzutami do wody, emisje do powietrza zwykle mają miejsce w stosunkowo niewielkich ilościach. W ujęciu historycznym garbarnie kojarzone były zwykle ze specyficznym zapachem, nie z jakimikolwiek innymi emisjami do powietrza, mimo iż emisje rozpuszczalników organicznych stanowiły istotny problem. Nowoczesne garbarnie nie powinny mieć problemów związanych z emisjami specyficznego zapachu. Od rodzaju stosowanych procesów zależy, czy garbarnia emituje następujące związki i pierwiastki do powietrza:

- cząstki stałe
- rozpuszczalniki organiczne
- siarkowodór
- amoniak
- zapach.

Oddziaływanie emisji do powietrza ma miejsce poza terenem garbarni, ale również negatywnie wpływa na miejsce pracy i zdrowie pracowników garbarni. Poza zapachami, należy szczególnie podkreślić emisje rozpuszczalników organicznych, aerozoli i cząstek stałych (pyłu ze szlifowania i sypkich środków chemicznych). Wentylacja wymagana w związku z bezpieczeństwem i higieną pracy personelu ogranicza efektywność ograniczenia tych emisji w ramach budynków.

#### **Emisje lotnych cząstek stałych**

Większość emisji cząstek stałych ma miejsce w wyniku procesów suchych, takich jak walcowanie czy szlifowanie. W procesie wykańczania metodą natryskową powstają opary z natrysku. Emisje te można ograniczyć stosując filtry.

Do ograniczania emisji pyłów stosuje się załączone dozowniki, płynne środki chemiczne i rozpuszczalne opakowania, jednak ich efekt głównie dotyczy poziomu pyłów w miejscu pracy.

#### **Rozpuszczalniki organiczne**

Głównym źródłem emisji rozpuszczalników organicznych w garbarniach jest proces apreturowania. Przykładowe stosowane rozpuszczalniki obejmują octan butylu, octan etylu, aceton, metyloizobutyloketon i butanon. Zużycie rozpuszczalników organicznych można ograniczyć poprzez wprowadzenie apretur z roztworów wodnych, jak również nowoczesnych metod, takich jak ulepszone techniki natryskowe i powlekanie walcowe. Szczególne ograniczenie emisji rozpuszczalników organicznych niezbędne jest również w garbarniach stosujących procesy odtłuszczenia skór owczych w oparciu o rozpuszczalniki.

#### **Siarkowodór**

Gaz siarkowodorowy jest toksyczny w stosunkowo niewielkich stężeniach i wydziela nieprzyjemny zapach w minimalnych stężeniach.

Uwolnienie siarkowodoru może nastąpić w trakcie przetwarzania lub oczyszczania strumieni ścieków zawierających wysokie stężenia siarczków, np. strumieni ścieków powstałych w procesie odwłazniania. W środowisku zasadowym siarczki w znacznym stopniu pozostają rozpuszczone, jednak gdy pH roztworu spada poniżej 9,5, ze ścieków ulatnia się siarkowodór: im niższe pH, tym wyższy stopień ulatniania.

Z tego powodu w garbarni brzezki zasadowe i kwaśne należy stosować oddzielnie. Należy je również oddzielać w zakładzie oczyszczania ścieków do momentu pełnego utlenienia siarczków, chyba, że mieszanie ma miejsce w zamkniętym pojemniku z odsysem powietrza za pomocą płuczki wieżowej.

Uwolnienie siarkowodoru może nastąpić w procesach odwapniania i piklowania. Dodanie niewielkich ilości utleniaczy (takich jak nadtlenek wodoru czy wodorosiarczyn sodu) może zmniejszyć ilość siarkowodoru uwalnianego do powietrza w trakcie odwapniania. Na zmniejszenie emisji wpływa również optymalizacja procesów płukania w celu usunięcia siarczków przed odwapnianiem i piklowaniem.

Na potrzeby kontroli emisji niezorganizowanych może być konieczna lokalna wentylacja wyciągowa z obszarów technologicznych (z oczyszczaniem wywiewu).

Siarkowodór mogą również produkować bakterie beztlenowe z siarczków w trakcie oczyszczania ścieków oraz w trakcie składowania i odwadniania osadu. Siarkowodór może również powstać w kanalizacji oraz w zakładach utylizacji odpadów przyjmujących odpady z garbarni.

### **Amoniak**

Amoniak może wytwarzać się w procesie odwapniania i barwienia. Dobre praktyki gospodarskie, takie jak efektywne płukanie i kontrola procesów, mogą zminimalizować te emisje. Na potrzeby kontroli emisji niezorganizowanych może być konieczna lokalna wentylacja wyciągowa z obszarów technologicznych (z oczyszczaniem gazu).

### **Zapach**

Zapachy z garbarni mogą stanowić główne źródło skarg społeczności lokalnej w zależności od lokalizacji garbarni. Zapachy powstają w wielu procesach produkcji wykończonych skór oraz z odpadów i ścieków generowanych w trakcie tych procesów.

Zarówno emisje zapachów, jak i pogarszanie się zapasów surowców można kontrolować poprzez prawidłowe solenie i składowanie skór oraz rygorystyczną rotację zapasów. W magazynach, w których składowane są solone materiały powinno być chłodno i sucho, a drzwi powinny być stale zamknięte. Na potrzeby skór niesolonych wymagany jest magazyn z kontrolą temperatury.

Poza siarkowodorem i amoniakiem, na każdym z etapów procesu można wyróżnić charakterystyczne mieszaniny związków organicznych (które są jeszcze bardziej zauważalne po ograniczeniu emisji siarkowodoru i amoniaku).

Ze względów bezpieczeństwa, tj. potencjalnego uwalniania siarkowodoru i amoniaku, budynki garbarni wymagają dobrej wentylacji. Powietrze wywiewane z niektórych obszarów może wymagać oczyszczenia.

W garbarniach wyposażonych w przykładowe oczyszczalnie ścieków to właśnie ścieki są zwykle głównym źródłem emisji zapachów. Utlenianie substancji zawartych w roztworze wymaga bezpośredniego kontaktu powietrza (lub tlenu) z płynem. Oznacza to, że związki wonne mogą z płynu uwolnić się do powietrza.

Powietrze zawierające związki wonne można oczyścić za pomocą biofiltra. Ze względu na fakt, iż są to systemy biologiczne, wymagane jest kontrolowanie stężenia zarówno amoniaku, jak i siarkowodoru, a w ramach oczyszczania wstępnego może być konieczne zastosowanie płuczki wieżowej z dozowaniem chemicznym (lub jej zamiennik).

### **Pozostałe emisje do powietrza**

W trakcie bielenia mogą wystąpić emisje dwutlenku siarki.

W przypadku generowania energii ze spalania odpadów należy stosować się do wymogów przepisów wykonawczych obecnego rozdziału IV dyrektywy.



## **3 OBECNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA**

### ***3.1 Wprowadzenie***

Rozdział ten zawiera informacje na temat typowych poziomów emisji i zużycia w garbarniach. Ze względu na wszechstronność garbarni, zarówno pod względem rodzaju wykorzystywanych skór i skórek oraz zakres wytwarzanych produktów, poziomy te ogólnie będą miały charakter orientacyjny. Nie stanowią one zalecenia, a jedynie służą jako wskazanie, jakiego rodzaju poziomów emisji i zużycia można się spodziewać w różnego typu garbarniach. W przypadku gdy jest to możliwe, podany zostanie zakres poziomów emisji i zużycia dla poszczególnych procesów. Dane będą w dużym stopniu zależeć od przetwarzanego surowca, jakości i parametrów produktu końcowego, wybranych procesów i lokalnych wymagań.

Podane dane liczbowe dotyczą wyników tradycyjnych garbarni jak i nowoczesnych zakładów. W całym dokumencie słowo „tradycyjny” odnosi się do garbarni, w których nie wprowadzono działań w celu zmniejszenia wpływu na środowisko a „nowoczesne” będzie odnosić się do garbarni, które to uczyniły. Techniki do analizy przy ustalaniu BAT [Best Available Techniques – najlepsze dostępne techniki] zostaną przedstawione w rozdziale 4.

### **3.2 Stosowane materiały i produkty**

Oddziaływanie na środowisko garbarni dotyczy ciekłych, stałych i gazowych strumieni odpadów i wynika ono z zużycia surowców takich jak skóry surowe, energia, substancje chemiczne i woda. Ponadto charakter niektórych procesów i materiałów stosowanych w tych procesach wiąże się z możliwością skażenia gleby i wód gruntowych. Zastosowanie określonych technik w procesach produkcyjnych i ich ograniczanie może spowodować pewne skutki dotyczące przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska.

Główne uwolnienia ścieków pochodzą z przetwarzania mokrego w procesach odbywających się w warsztacie mokrym, garbarni właściwej i w trakcie obróbki po garbowaniu.

Potencjalne uwolnienia do powietrza dotyczą:

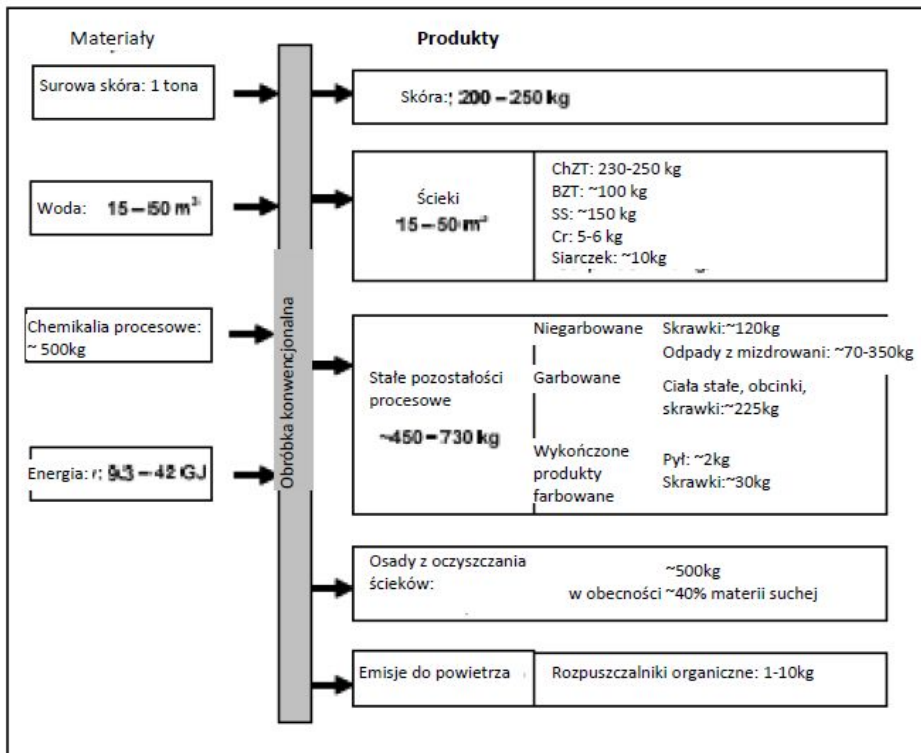
- emisji zanieczyszczeń gazowych z przetwarzania mokrego i oczyszczania ścieków
- pyłu z wykończenia na sucho
- oparów rozpuszczalników, odtłuszczania skóry owczej i powlekania.

Głównej produkty stałe przy produkcji skóry powstają przy mizdrowaniu, dwojeniu i struganiu. Niektóre z tych stałych produktów mogą być sprzedawane jako surowce dla innych sektorów przemysłu. Innym produktem stałym są osady z oczyszczania ścieków (w przypadku gdy przeprowadzane są na miejscu).

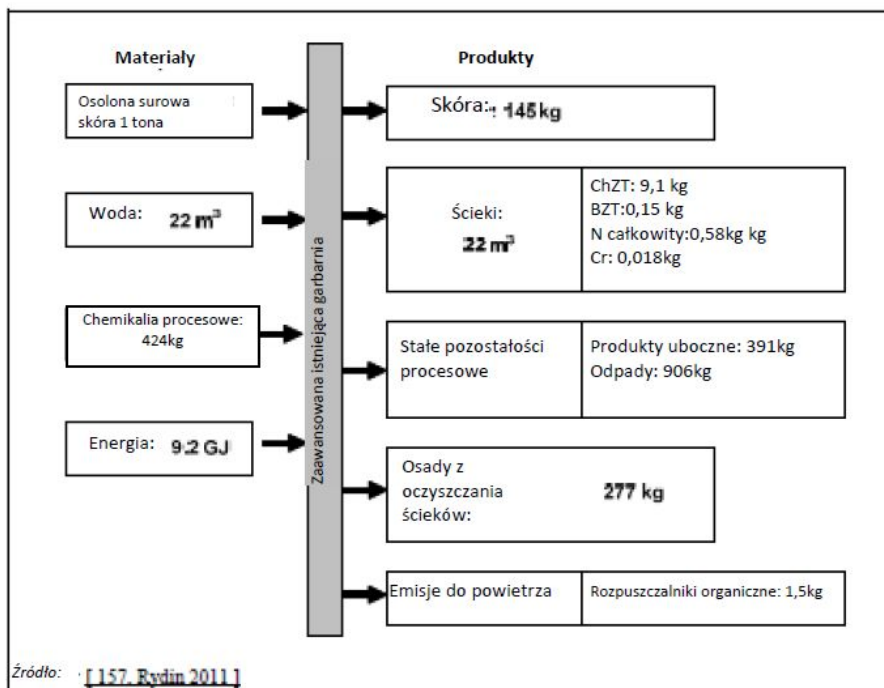
Aby otrzymać szacunkowe obliczenia poziomów emisji i zużycia w stosunku do wagi kilku rodzajów skór, można przyjąć następujące założenia: jedna skóra bydłęca waży 15-40 kg, jedna skóra owcza waży 1-6 kg i tę samą wagę ma skóra kozia. Jedna skóra świńska waży 2-4 kg.

Surowce używane przez europejskie garbarnie, które są omówione w niniejszym dokumencie, pochodzą od bydła lub owiec. Pochodzą one z UE i z krajów spoza UE. Skóry i skórki mogą zostać dostarczone w stanie suszonym, osolonym lub świeżym. Zakłady przeprowadzające tylko część procesu otrzymują materiały w stanie piklowanym, mokrym niebieskim/mokrym białym lub twardym.

Rysunek 3.1 zapewnia ogólny przegląd przepływów materiałów i produktów w garbarni stosującej procesy tradycyjne. Rysunek 3.2 przedstawia przegląd dotyczący materiałów/produktów z nowoczesnej garbarni produkującej tapicerkę skórzaną. Garbarnia ma własną oczyszczalnię ścieków.



Rysunek 3.1: Przegląd dotyczący materiałów/produktów dla procesu tradycyjnego (garbowanie chromowe) dla osolonej skóry bydlęcej na tonę surowej przetworzonej skóry



Rysunek 3.2: Przegląd dotyczący materiałów/produktów z nowoczesnych, istniejących garbarni dla osolonych skór bydlęcych na tonę surowej przetworzonej skóry, produkujących tapicerkę skórzaną (część garbowana chromowo)

Tabela 3.1 wymienia główne surowce stosowane w garbarni, określone dla każdej jednostki procesowej. Tabela nie obejmuje samych skór i skórek. Ponadto tam gdzie materiały uznano za

nieistotne, nie są one uwzględniane. Na przykład, wszystkie procesy wymagają pewnej ilości energii i większość procesów wymaga użycia pary lub wody. Surowce są zawarte w tabeli tylko, jeśli poziomy ich użycia są znacznie wyższe niż w innych procesach.

Bardziej szczegółowe omówienie wejściowych substancji chemicznych, najważniejszych substancji pomocniczych, emisji do ścieków i powietrza oraz pozostałości dla każdego procesu znajduje się w Sekcji 3.9. Wskazano konkretne zalety lub problemy w danej jednostce procesowej, aby ułatwić wyszukiwanie danych informacji.

Kolejność etapów procesowych może ulegać zmianie i procesy mogą zostać połączone w jedną część proceduralną. Mieszanie, dzielenie i odtłuszczanie, na przykład, można przeprowadzać na różnych etapach procesu. Materiały i produkty w związku z tym zmieniają się odpowiednio. W tabeli 3.1 prezentowana są najczęściej występująca sekwencja.

Tabela 3.1: Etapy w garbarni obrazujące główne emisje i zużycia

Jednostka procesowa	Materiały wejściowe	Ścieki	Odpady	Emisje do powietrza	Uwagi
<b>Przechowywanie skóry i działania w warsztacie mokrym</b>					
<b>Cyplowanie</b>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Części surowych skór (odpadki z cyplowania)</li> </ul>		
<b>Solenie i przechowywanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sól</li> <li>• Energia na potrzeby chłodzenia i suszenia</li> <li>• Produkty biobójcze</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Małe ilości wysoko skoncentrowanego wysięku o składzie podobnym do pochodzącego z moczenia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sól</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zapach</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hałas urządzeń chłodniczych</li> </ul>
<b>Moczenie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Woda</li> <li>• Zasady</li> <li>• Podchloryn sodu</li> <li>• Środki zwilżające, środki powierzchniowo czynne, enzymy</li> <li>• Produkty biobójcze</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• BZT, ChZT, SS, DS z rozpuszczalnych białek, gnoju, krwi itp.</li> <li>• Sole</li> <li>• Azot organiczny</li> <li>• AOX</li> <li>• Emulgatory, środki powierzchniowo czynne, produkty biobójcze</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ścieki uwolnione z moczenia i pozostałości zależą od metody solenia</li> </ul>
<b>Mizdrowanie <sup>(1)</sup></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (Zimna) woda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• BZT, ChZT, SS, DS z tłuszczu i smarów</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tłuszcz, tkanka łączna, wapno</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Skażenie zależy od tego czy wybrano metodę zielonego mizdrowania (ang. <i>green fleshing</i>) lub mizdrowania wapnem, przy zielonym mizdrowaniu występuje krew.</li> </ul>
<b>Wapnowanie i odwłazanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Woda</li> <li>• Wapno, siarczki metali alkalicznych</li> <li>• Tioalkohole</li> <li>• Enzymy</li> <li>• Środki powierzchniowo czynne</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Siarczki,</li> <li>• BZT, ChZT, SS, DS (emulsje tłuszczowe i zmydlony tłuszcz, białka, produkty degradacji z włosów)</li> <li>• Wapno</li> <li>• Wysokie pH</li> <li>• Azot organiczny, NH<sub>4</sub>-N</li> <li>• Produkty biobójcze</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Włosy</li> <li>• Osad z wapnowania ścieków (oczyszczanie ścieków)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Siarczki</li> <li>• Zapach</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hałas i wibracje</li> </ul>

Jednostka procesowa	Materiały wejściowe	Ścieki	Odpady	Emisje do powietrza	Uwagi
Płukanie po odwłazaniu	<ul style="list-style-type: none"> <li>Woda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tak samo jak w przypadku wapnowania i odwłazania</li> </ul>			
Dwojenie ( <sup>2</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Woda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tak samo jak w przypadku wapnowania</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dwoiny wapniowe (po stronie ciała)</li> <li>Odpady z cyplowania</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Problemy z frakcjami odpadów: pH ~ 12 i siarczki</li> <li>Dwojenie w stanie garbowanym</li> <li>Hałas i wibracje</li> </ul>
<b>Działania w garbarni właściwej</b>					
Odwapnianie/bejcowanie	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sole amonowe</li> <li>Kwasy organiczne i nieorganiczne oraz ich sole</li> <li>Dwutlenek węgla</li> <li>Enzymy</li> <li>Woda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>BZT, ChZT, SS, DS z pozostałości naskórka, skóry i pigmentu, produkty degradacji i nadmiar środków bejcujących</li> <li>NH<sub>4</sub>-N</li> <li>Siarczki</li> <li>Sole wapnia (głównie siarczany)</li> <li>AOX</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>NH<sub>3</sub></li> <li>H<sub>2</sub>S</li> <li>Pył ze środków bejcujących</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>NH<sub>4</sub>-N zależy od metody odwapniania</li> <li>Wcześniejsza obróbka za pomocą H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lub (wodorosiarczynu sodu do utlenienia siarczków)</li> <li>Emisje pyłów ze środków bejcujących zależą od czynników i metod, w których są one stosowane</li> <li>Hałas i wibracje</li> </ul>
Płukanie	<ul style="list-style-type: none"> <li>Woda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tak jak w przypadku odwapniania/bejcowania</li> </ul>			
Odtłuszczenie	<ul style="list-style-type: none"> <li>Środki powierzchniowo czynne i woda</li> <li>Rozpuszczalniki organiczne</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>BZT, ChZT, SS, DS</li> <li>Związki organiczne (tłuszcz, rozpuszczalniki)</li> <li>Środki powierzchniowo czynne</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pozostałości destylacji</li> <li>Pozostałości obróbki ścieków</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Chlorowane/niechlorowane węglowodory</li> <li>Warunki pracy dla LZO</li> </ul>
Piklowanie	<ul style="list-style-type: none"> <li>Woda</li> <li>Kwasy organiczne i nieorganiczne</li> <li>Sól</li> <li>Środki grzybobójcze</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>BZT, ChZT, SS, DS</li> <li>Sól</li> <li>Kwasowość</li> <li>Środki grzybobójcze</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Siarkowodor</li> <li>Opary kwasu</li> <li>Zapach</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Środki grzybobójcze</li> <li>Dodanie nadtlenu wodoru, może być konieczne</li> </ul>

Jednostka procesowa	Materiały wejściowe	Ścieki	Odpady	Emisje do powietrza	Uwagi
<b>Garbowanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Woda</li> <li>Garbniki</li> <li>Kwasy organiczne i nieorganiczne oraz sole</li> <li>Sole uzasadawiające</li> <li>Środki grzybobójcze</li> <li>Czynniki kompleksujące</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zawartość w zależności od procesu garbowania</li> <li>SS, DS, BZT, ChZT, kwasowość</li> <li>Czynniki kompleksujące</li> <li>Środki grzybobójcze</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Skóry wynikające z błędów</li> <li>Ług garbarski zawierający pozostałości środków garbujących</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Toksyczność środków garbujących (aldehydów)</li> <li>Czynniki kompleksujące: Środki maskujące, środki sekwestrujące do uzdatniania wody</li> <li>Hałas i wibracje</li> </ul>
<b>Płukanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Woda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tak samo jak w przypadku garbowania</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Garbniki</li> </ul>		
<b>Odsączanie, wyżymanie i krzepnięcie</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Tak samo jak w przypadku garbowania</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Garbniki</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Hałas - tak jak przy wszystkich procesach mechanicznych</li> </ul>
<b>Dwojenie i procesy po garbowaniu</b>					
<b>Dwojenie i struganie</b>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Odpady po dwojeniu i struganiu</li> <li>Odpady z cypłowania</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pył, jeśli przeprowadzono suche struganie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hałas - tak jak przy wszystkich procesach mechanicznych</li> <li>Zawartość pozostałości w zależności od technik garbowania</li> </ul>
<b>Płukanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Woda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Włókna skórzane po struganiu</li> </ul>			
<b>Neutralizacja</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Woda</li> <li>Kwasy organiczne i nieorganiczne oraz sole alkaliczne</li> <li>Neutralizujące garbniki</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>DS, SS, BZT, ChZT</li> <li>Pozostałości garbinków</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Amoniak może być uwalniany do powietrza</li> </ul>	
<b>Płukanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Woda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tak samo jak w przypadku neutralizacji</li> </ul>			

Jednostka procesowa	Materiały wejściowe	Ścieki	Odpady	Emisje do powietrza	Uwagi
<b>Dogarbowanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Woda</li> <li>Garbniki (ewentualnie inne czynniki od tych używanych przy garbowaniu)</li> <li>Kwasy organiczne i nieorganiczne oraz sole</li> <li>Sole uzasadawiające</li> <li>Czynniki kompleksujące</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zawartość w zależności od procesu dogarbowania</li> <li>SS, DS, BZT, ChZT, kwasowość</li> <li>Czynniki kompleksujące</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Skóry wynikające z błędów</li> <li>Ługi z dogarbowania zawierające pozostałości środków dogarbowania</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Toksyczność środków garbujących (aldehydów)</li> <li>Czynniki kompleksujące: Środki maskujące, środki sekwestrujące do uzdatniania wody</li> <li>Hałas i wibracje</li> </ul>
<b>Wybielanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Woda</li> <li>Kwasy organiczne i nieorganiczne oraz sole alkaliczne</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Obciążenia organiczne (BZT, ChZT)</li> <li>Inne - w zależności od zastosowanych czynników</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Dwutlenek siarki</li> </ul>	
<b>Barwienie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Substancje barwiące</li> <li>Amoniak</li> <li>Rozpuszczalniki organiczne</li> <li>Substancje pomocnicze: środki powierzchniowo czynne, chlorowane związki organiczne</li> <li>Woda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Intensywny kolor</li> <li>Rozpuszczalniki organiczne</li> <li>Środki barwiące</li> <li>AOX</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pozostałości substancji chemicznych</li> <li>Środki barwiące</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>NH<sub>3</sub></li> <li>Fenole</li> </ul>	
<b>Płukanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>woda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tak samo jak w przypadku barwienia</li> </ul>			
<b>Natłuszczanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Oleje syntetyczne mineralne (Sulfonowany) olej zwierzęcy, olej roślinny, olej rybny</li> <li>Chlorowane związki organiczne</li> <li>Środki powierzchniowo czynne</li> <li>Inne substancje pomocnicze</li> <li>Woda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Wysoko stężony olej</li> <li>Chlorowane związki organiczne (AOX)</li> <li>Środki powierzchniowo czynne</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Chlorowane związki organiczne (AOX)</li> <li>Środki powierzchniowo czynne</li> <li>Toksyczność substancji pomocniczych</li> </ul>
<b>Wykończenie</b>					



Jednostka procesowa	Materiały wejściowe	Ścieki	Odpady	Emisje do powietrza	Uwagi
Kołkowanie/inne operacje mechaniczne			<ul style="list-style-type: none"> <li>Pył zawieszony</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Inne operacje mechaniczne takie jak polerowanie, platerowanie, tłoczenie itp.</li> <li>• Hałas - tak jak przy wszystkich procesach mechanicznych</li> </ul>
Suszenie	<ul style="list-style-type: none"> <li>Energia</li> <li>Produkty biobójcze</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Ciepło</li> <li>Opary kwasu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ochrona antymolowa do owczej wełny, fungicydy do crustu, hałas i wibracje</li> </ul>
Frezowanie/polerowanie			<ul style="list-style-type: none"> <li>Pył zawieszony</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pył zawieszony</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hałas - tak jak przy wszystkich procesach mechanicznych</li> </ul>
Powlekanie	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lakiery (na bazie rozpuszczalnika)</li> <li>Lakiery (na bazie wody)</li> <li>Spojwa i czynniki sieciujące</li> <li>Substancje pomocnicze:</li> <li>Woda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Środki wykańczalnicze w wodzie lub w roztworach wodnych (rozpuszczalniki organiczne, metale ciężkie)</li> <li>Substancje pomocnicze:</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pozostałości substancji chemicznych,</li> <li>Osady ze środków wykańczalniczych (mgła wodna itp.)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>stosowane rozpuszczalników w organicznych oraz ich uwalnianie: aerozole</li> <li>Formaldehyd jako czynnik utrwalający</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ochrona w miejscu pracy</li> <li>Skutki toksyczności i skutki dla zdrowia czynników opartych o wodę i rozpuszczalników organicznych, lepiszczy oraz substancji pomocniczych</li> </ul>
Odpady cyfrowania			<ul style="list-style-type: none"> <li>ostateczne cyfrowanie</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Z wykończeniem lub bez</li> </ul>
<b>Ograniczenie emisji</b>					
Oczyszczanie powietrza	<ul style="list-style-type: none"> <li>Matryce filtrowe</li> <li>Woda, czynniki kwaśne i zasadowe do płuczek wodnych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ścieki z płuczek wodnych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Osady ze ścieków od płuczek wodnych</li> <li>Materiały filtracyjne</li> <li>Pył zawieszony</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Niezmniejszone emisje</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>W zależności od metody zmniejszania zanieczyszczeń powietrza dla różnych strumieni ścieków</li> </ul>

Jednostka procesowa	Materiały wejściowe	Ścieki	Odpady	Emisje do powietrza	Uwagi
<b>Oczyszczanie ścieków</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Energia</li> <li>Środki przyspieszające</li> <li>Inne środki do oczyszczania (flokulacja, itp.)</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Osady</li> <li>Gruby materiał</li> <li>Materiały filtracyjne (np. specjalne oczyszczanie)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>W zależności od strumienia ścieków i procesu (np. siarczki, amoniak, zapach)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>W zależności od metody zmniejszania emisji ścieków dla różnych strumieni ścieków</li> </ul>
<b>Unieszkodliwianie odpadów</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Energia</li> <li>Inne środki do unieszkodliwiania w zależności od procesu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>W zależności od frakcji odpadów i procesu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>W zależności od frakcji odpadów i procesu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>W zależności od frakcji odpadów i procesu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>W zależności od metody zmniejszania emisji ścieków dla różnych strumieni ścieków</li> </ul>

<sup>(1)</sup> Miedzowanie może zostać przeprowadzone przed lub po wapnowaniu, powodując różne uwolnienia.

<sup>(2)</sup> Dwojenie może zostać przeprowadzone z wapnowaną lub garbowaną skórą, powodując różne uwolnienia.

### 3.3 Substancje chemiczne

Ilość używanych substancji chemicznych znacznie różni się w zależności od specyfikacji produktu końcowego, obrabianych skór i wybranego procesu. Dane liczbowe dotyczące stosowania substancji chemicznych w związku z tym można tylko podać w szerokim zakresie. Zawartość wody musi również być brana pod uwagę przy porównywaniu danych dotyczących zużycia. Powszechnie stosowane nieorganiczne substancje chemiczne to siarczek sodu, wodorotlenek wapnia, kwasy, węglany, siarczyny i siarczany. Standardowe organiczne substancji chemicznych to kwasy organiczne i ich sole. Około 20-50% masy skóry to dodane standardowe nieorganiczne substancje chemiczne, około 3-40% to organiczne substancje chemiczne. Największe zróżnicowanie występuje w ilości stosowanych garbników. Tabela 3.2 podaje przykład ogólnych poziomów zużycia. [10, Rydin i Frentrup 19931].

Tabela 3.2: Główne i pomocnicze procesowe substancje chemiczne dla tradycyjnego procesu na potrzeby osolonej skóry bydlęcej

Zużycie substancji chemicznych	Ok. (%)
Standardowe nieorganiczne substancje chemiczne (bez soli z osuszania, kwasów, baz, siarczków, substancji chemicznych zawierających amon)	40
Standardowe substancje organiczne niewymienione poniżej (kwasy, zasady, sole)	7
Garbujące substancje chemiczne (chrom, roślinne i alternatywne garbniki)	23
Środki garbujące i pomocnicze	4
Środki natłuszczające	8
Substancje chemiczne do wykończeń (pigmenty, substancje chemiczne do uzyskania specjalnych efektów, spoiwa i czynniki sieciujące)	10
Rozpuszczalniki organiczne	5
Środki powierzchniowo czynne	1
Produkty biobójcze	0,2
Enzymy	1
Inne (środki sekwestrujące, środki zwilżające, czynniki kompleksujące)	1
Ogółem	100

Oprócz substancji do głównych procesów, wiele różnych substancji jest używanych do celów procesów pomocniczych. Ze względów bezpieczeństwa i higieny w miejscu pracy, niektóre słabo rozpuszczalne czynniki są stosowane jako zawiesiny lub czynniki rozpraszające, które należy ustabilizować substancjami pomocniczymi, co jeszcze bardziej zwiększa liczbę używanych substancji chemicznych. Wspomniane środki pomocnicze mogą wymagać szczególnej uwagi przy dokonywaniu oceny w związku z problemami dotyczącymi reaktywności, toksyczności, trwałości, bioakumulacji, mobilności i powstawania problematycznych metabolitów. Należy zatem znać wykorzystywane ilości i cechy ich zachowania.

Problemem praktycznym z jakim muszą zmierzyć się garbarnie jest to, że wiele z nabywanych produktów jest prawnie zastrzeżonych. Wielu dostawców nie określa składu chemicznego produktów, więc garbarnie muszą szukać dodatkowych informacji od dostawcy substancji chemicznych w celu ustalenia wpływu na środowisko produktów, których używają. Karty

charakterystyki materiału zwykle zapewniają pewne dane dotyczące toksyczności produktów dla ludzi i środowiska i wiele garbarni używa je jako jedyne źródło informacji do określenia oddziaływania na środowisko niektórych substancji. Nie jest niczym niezwykłym dla garbarni wykorzystywanie ponad 300 różnych substancji chemicznych w procesie produkcji skóry; ilustruje to trudności określenia oddziaływania na środowisko każdej z substancji chemicznych.

Wyżej wymienione potencjalne skutki środowiskowe każdej z substancji muszą zostać ocenione.

Potencjalny wpływ substancji chemicznych, zależy od czynników wymienionych poniżej:

- Wybranej substancji chemicznej.
- Medium, w którym jest ona uwolniona, czyli stałe odpady, powietrze atmosferyczne lub atmosfera, środowisko wodne lub gleba.
- Rzeczywiste stężenie w otoczeniu. Należy zauważyć, że ilości występujące w ściekach nie są ściśle zależne od ilości materiałów wejściowych. Niektóre czynniki zostają prawie całkowicie pochłonięte, niektóre mogą reagować w procesie lub wytrącają się przy oczyszczaniu ścieków.
- Przekształcenie substancji chemicznych ze względu na procesy chemiczne i biologiczne przed odprowadzeniem do środowiska. Substancje mogą reagować podczas procesu lub reagować z innymi składnikami ścieków; lub ulegają degradacji w oczyszczalni ścieków; może one również być dystrybuowane do różnych zakładów fabryki (produkty, odpady i ścieki).
- Odprowadzenie stałe lub partiami.
- Cechy środowiska przyjmującego. Na przykład w ciekach wodnych najistotniejszymi czynnikami są: stres organizmów ze względu na inne składniki wody; efekty synergetyczne lub inhibicyjne ze względu na inne substancje chemiczne; właściwości przepływowe; światło i temperatura.

Informacje o substancjach chemicznych i ich bezpiecznym stosowaniu powinny być dostarczane garbarniom w ramach europejskiego ustawodawstwa chemicznego (REACH). REACH to nazwa wspólnotowego rozporządzenia w sprawie substancji chemicznych i ich bezpiecznego stosowania (WE 1907/2006). Dotyczy ono rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i ograniczeń w zakresie chemikaliów. Od producentów i importerów substancji chemicznych wymaga się zebrania informacji na temat właściwości ich substancji chemicznych, które umożliwią bezpieczne obchodzenie się z nimi i rejestrowanie danych w centralnej bazie danych prowadzonej przez Europejską Agencję ds. Chemikaliów (ECHA) w Helsinkach. REACH weszło w życie dnia 1 czerwca 2007 roku, ale przepisy REACH wprowadzane są stopniowo w 11-letnim okresie, który rozpoczął się w 2007 roku.

### 3.3.1 Sól

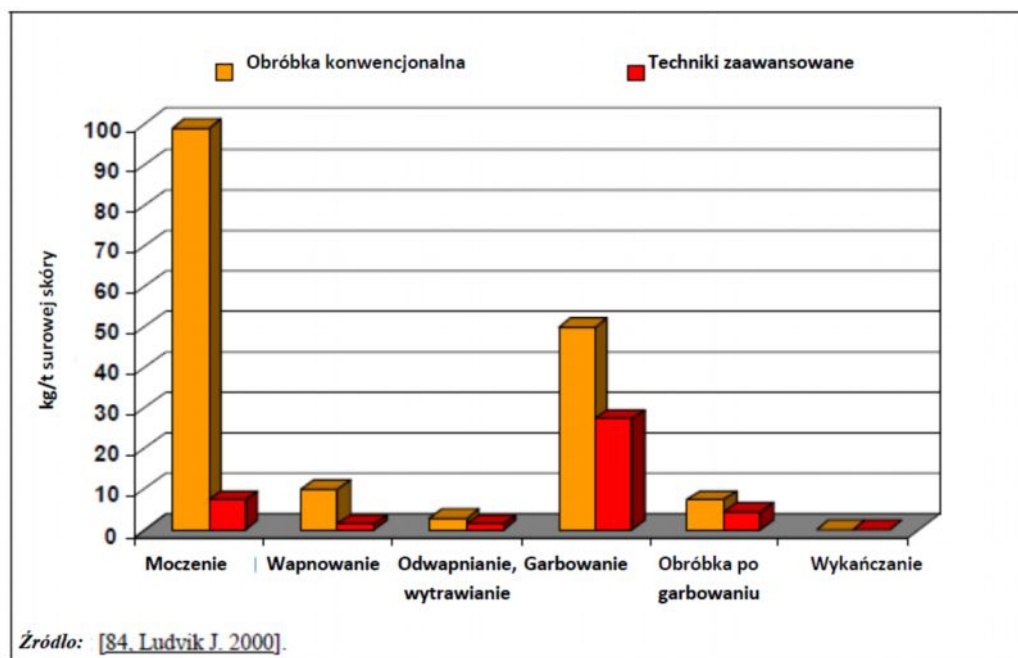
Sól kuchenna (chlorek sod) trafia do ścieków z garbarni głównie z procesów moczenia i garbowania. Powstaje przy moczeniu gdy osolone lub moczone w solance skóry lub skórki są przetwarzane. Wytrąca się w ściekach z garbarni właściwej z powodu użycia soli przy peklowaniu. W związku z tym, że jest bardzo dobrze rozpuszczalna i stabilna, nie ma na nią wpływu tradycyjne oczyszczanie ścieków.

Ładunki soli w ściekach z różnych etapów przetwarzania przedstawiono na rysunku 3.3.

Odprowadzenie soli w słodkowodnym środowisku ma znaczący wpływ na życie roślin i zwierząt, gdyż większość gatunków słodkowodnych nie toleruje nawet stosunkowo niskiego stężenia soli w wodzie. Problem jest większy na obszarach, gdzie słodkiej wody jest niewiele, a stężenie soli w zbiorniku wodnym jest większe. Sól zastępuje składniki mineralne w glebie. Ponadto kontrola toksyczności środowiska wodnego może być utrudniona przez wysokie zasolenie.

Znaczenie przypisywane całkowitej ilości uwalnianej soli jest zależne od konkretnego środowiska w danym miejscu; oznacza to, że rodzaj wód powierzchniowych, do których odprowadzane są ostatecznie substancje z garbarni lub z oczyszczalni ścieków przyjmującej jej ścieki. W przypadku gdy ostateczne odprowadzenie ma miejsce do morza lub ujścia do morza, wpływ może być na tyle mały, aby można było go zignorować.

W przypadku gdy woda jest stosowana do nawadniania gruntów, musi zostać oceniony wpływ zawartości soli na grunty.



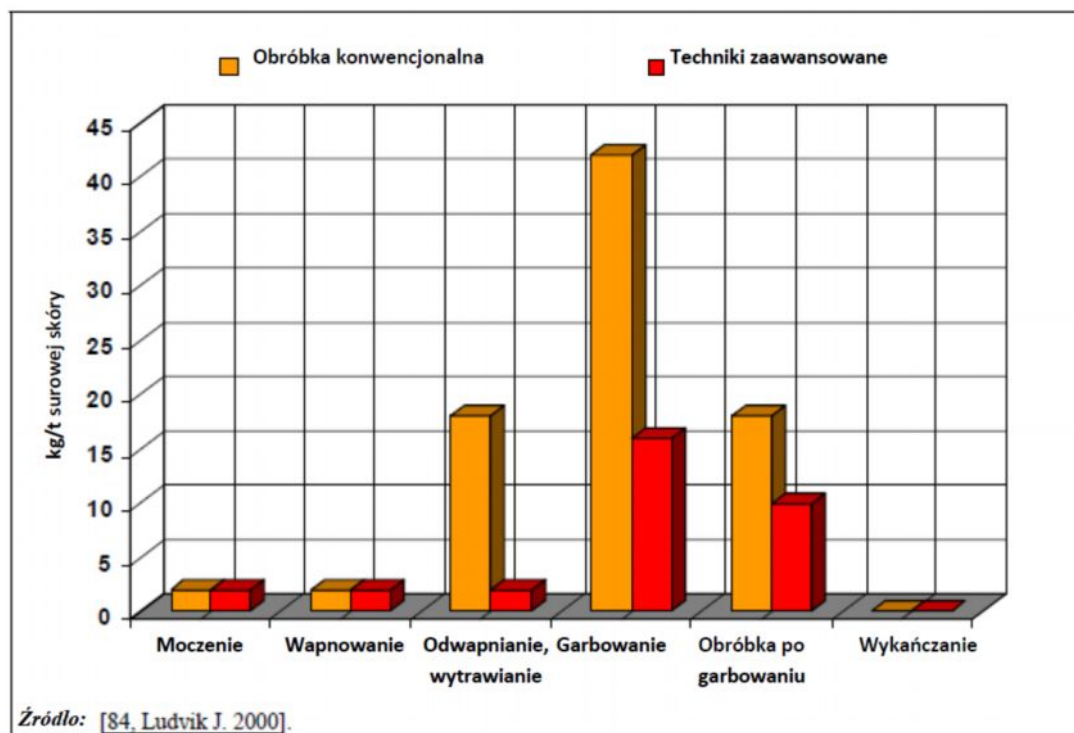
Rysunek 3.3: Porównanie średnich ilości chloru

### 3.3.2 Siarczany

Głównym źródłem siarczanów z garbarni jest proces odwapniania. Innymi istotnymi procesami w odniesieniu do uwalniania siarczanu są garbowanie i procesy po garbowaniu. Siarczany powstają podczas utleniania siarczków w ściekach.

Siarczany pochodzą ze stosowania siarczanu amonu, kwasu siarkowego lub produktów z wysoką zawartością siarczanu (sodu). Wiele procesowych substancji chemicznych zawiera siarczan sodu. Na przykład chromowe proszki garbujące zawierają dużo siarczanu sodu - tak jak wiele syntetycznych środków na potrzeby dogarbowania.

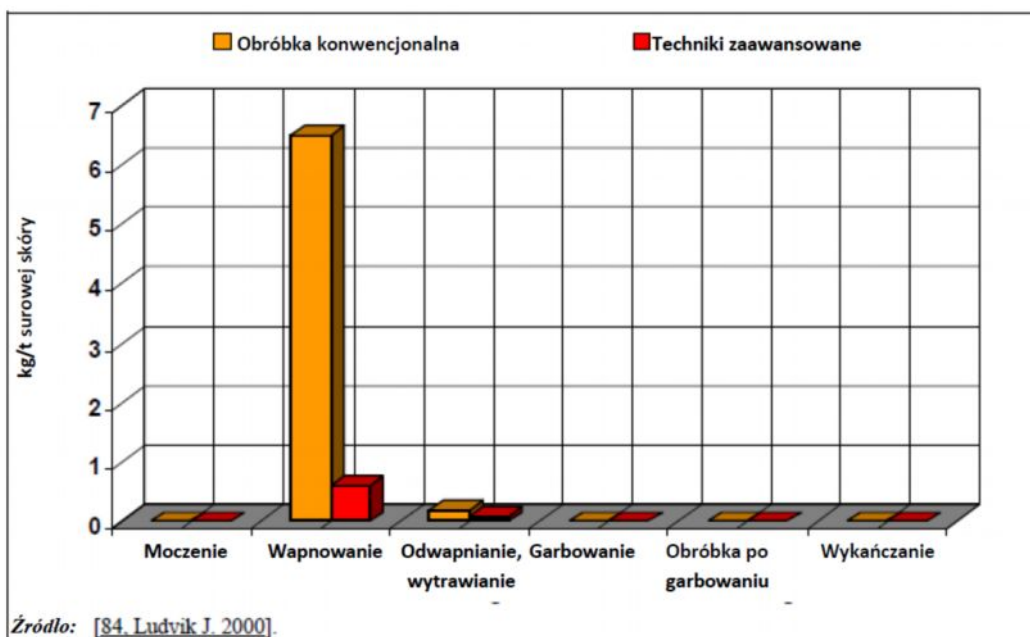
Ilości siarczynów w ściekach z różnych etapów przetwarzania przedstawiono na rysunku 3.4.



Rysunek 3.4: Porównanie średnich ilości siarczanu

### 3.3.3 Siarczki

Zawartość siarczków w ściekach garbarni wynika z zastosowania siarczku sodu i wodorosiarczku sodu (i z rozkładu włosów) w procesie odwłazania. Ilości siarczków w ściekach z różnych etapów przetwarzania przedstawiono na rysunku 3.5.



Rysunek 3.5: Porównanie średnich ilości siarczków

W środowisku zasadowym siarczki pozostają głównie w roztworze. Gdy pH ścieków spadnie poniżej 9,5, w ściekach powstaje siarkowodor: im niższe pH, tym większe tempo powstawania. Siarkowodor może powodować silny zapach. Ludzki nos wyczuwa go w bardzo niskich stężeniach.

W stężeniach powyżej 100 ppm siarkowodoru nie można wyczuć po zapachu, co może okazać się śmiertelnym zagrożeniem. Z tych powodów pewne części garbarni wymagają skutecznej wentylacji. Może istnieć konieczność oczyszczenia wydzielanego powietrza celem usunięcia siarkowodoru.

Istnieje również ryzyko powstawania siarkowodoru w warunkach beztlenowych w ściekach zawierających siarczany, ze względu na działanie bakterii redukujących siarkę.

Alifatyczne tiole można stosować jako substancje pomocnicze w procesie odwłazania. Powstają również poprzez degradację białek zawierających siarkę przy procesie oczyszczania ścieków. Są one lotne i powodują konieczność wprowadzenia działań ograniczających zanieczyszczenie powietrza; pozostałe tiole w ściekach są biodegradowalne.

### 3.3.4 Azot

Kilka komponentów wód ściekowych z garbarni zawiera związki azotowe. Głównymi źródłami są sole amonowe, używane do odwapniania i produkty rozpadu białek usunięte ze skór i skórek podczas wapnowania i odwłazania.

Azot amoniakalny może być przetwarzany na azotany podczas biologicznego oczyszczania ścieków. Podobny proces może wystąpić (wolniej) w wodach naturalnych.

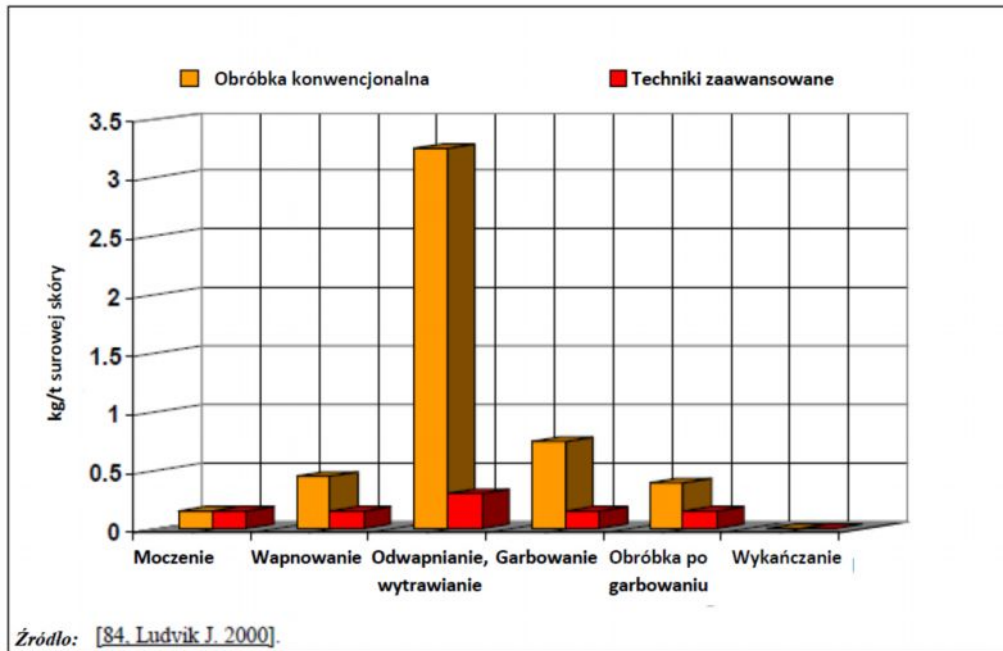
Odprowadzanie związków azotu do wód naturalnych można unikać i może podlegać ono ograniczeniom prawnym. Dzieje się tak ponieważ:

- azot amoniakalny jest toksyczny dla organizmów wodnych;
- nienaturalne stężenia azotanów są jedną z przyczyn eutrofizacji;

- rozpad związków azotowych powoduje wysokie zapotrzebowanie na tlen;
- azotany w wodzie pitnej mają szkodliwe skutki, szczególnie u najmłodszych dzieci.

### 3.3.4.1 Amoniak

Głównym źródłem amoniaku w ściekach z garbarni jest proces odwapniania. Ilości amoniaku w ściekach z różnych etapów przetwarzania przedstawiono na rysunku 3.6.

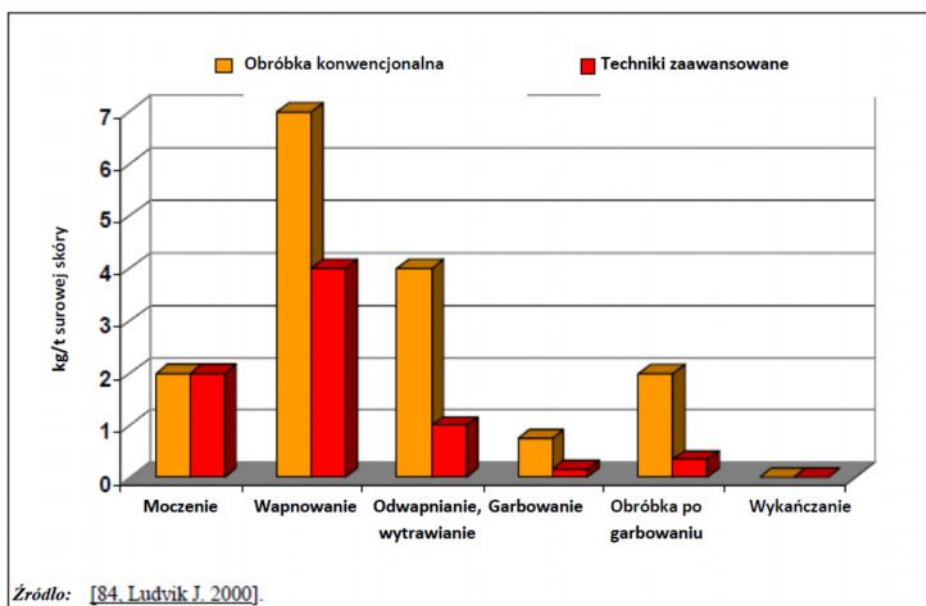


Rysunek 3.6: Porównanie średnich ilości amoniaku

### 3.3.4.2 Ogólna zawartość azotu Kjeldahla

Głównym źródłem związków azotu w ściekach z garbarni jest proces wapnowania. Innymi ważnymi procesami w odniesieniu do odprowadzania azotu są: moczenie, odwapnianie i procesy po garbowaniu. Ilości azotu w ściekach z różnych etapów przetwarzania przedstawiono na rysunku 3.7 – mierzony jako azot Kjeldahla ogółem (TKN)





Rysunek 3.7: Porównanie średnich ilości TKN

### 3.3.5 Garbniki

#### 3.3.5.1 Sole chromu (III)

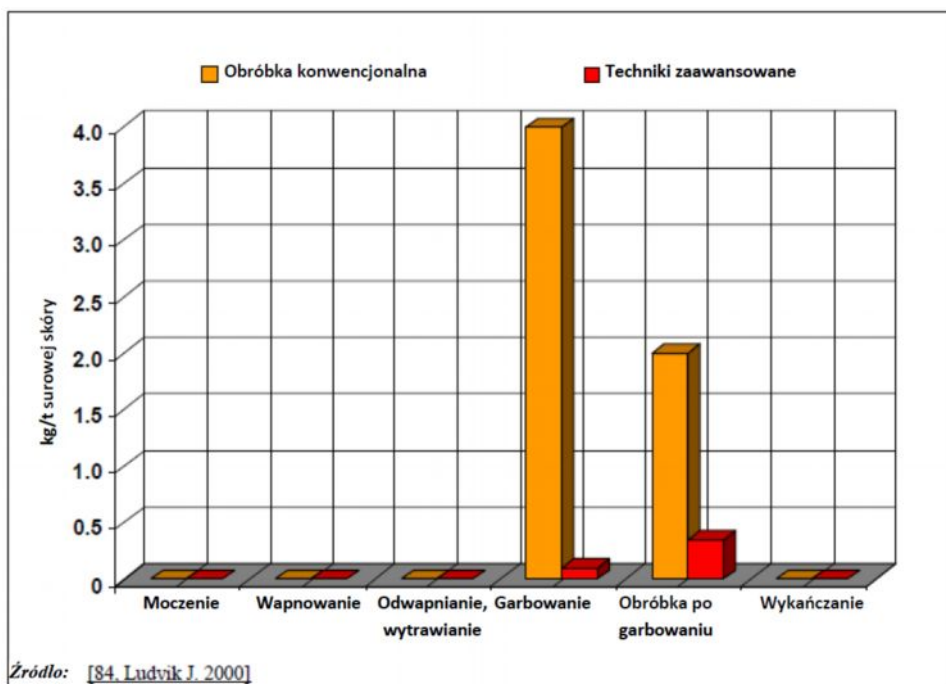
Głównym źródłem chromu w ściekach wody jest proces garbowania, ale ścieki z procesów po garbowaniu będą również zawierać chrom, gdy zastosowane zostanie dogarbowanie. Mniejsze ilości chromu powstają na skutek wymywania chromu w trakcie obróbki na mokro, następującej po garbowaniu chromem lub dogarbowaniu. Ilości chromu w ściekach z różnych etapów przetwarzania przedstawiono na rysunku 3.8.

Właściwości garbujące soli chromu (III) zostały odkryte pod koniec XIX wieku. Od tego czasu wzrosło ich użycie i obecnie ponad 80% produkowanej skóry jest teraz „garbowanej chromem”.

Moc ługu do garbowania chromowego wyraża się jako procent wagowy chromu lub tlenku chromu (III), ale substancje te są zbyt nierozpuszczalne do celów garbowania. Siarczan chromu (III) ( $\text{Cr}_2\text{SO}_4$ ) rozpuszcza się w wodzie, powodując powstanie roztworu zawierającego siarczan (III) wodorotlenku chromu ( $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ) [50, Sharpouse 1983].

Sole chromu (III) w tym środowisku mają niską dostępność i ruchliwość. W wodach naturalnych są adsorbowane na pyłe zawieszonym lub tworzą nierozpuszczalne kompleksy wielojądrowe. Większość chromu (III) uwalnianego do wody osadza się w osadzie. Zgłaszane poziomy w wodach powierzchniowych w Europie wynoszą pomiędzy 0,01 i 43,3  $\mu\text{g}$  na litr o średnim poziomie 0,38  $\mu\text{g}$  na litr [112, Santonen i in. 2009].

Zarówno Wielka Brytania i Irlandia przyjęły 4,7  $\mu\text{g}$  na litr jako długoterminową normę jakości środowiska dla chromu (III) w śródlądowych wodach powierzchniowych przy krótkoterminowej normie 32  $\mu\text{g}$  na litr.



Rysunek 3.8: Porównanie średnich ilości chromu

Francja realizuje „Strategię zmniejszania zrzutów substancji niebezpiecznych z garbarni do środowiska wodnego”, obejmującą chrom (III).

Krótki dokument dotyczący międzynarodowej oceny chemicznej jest przygotowywany dla chromu (III) pod auspicjami WHO i innych instytucji międzynarodowych [112, Santonen i in. 2009].

### 3.3.5.2 Ekstrakty roślinne

Inne garbniki takie jak roślinne środki garbujące, syntany i aldehydy mogą wywołać szkody dla wód powierzchniowych. Problemy pojawiają się z powodu ich niskiej biodegradowalności oraz ich toksyczności dla organizmów wodnych.

Garbniki roślinne są związkami polifenolowymi. Garbniki roślinne mogą być sklasyfikowane jako:

- Pirogalol powstały wyniku hydrolizy (migdałecznik właściwy, dąb, sumak, kasztan, itp.); lub
- skondensowane taniny z pirokatechiny (mimoza, kebraczo).

Stosowane garbniki roślinne to zazwyczaj 15-70% ekstraktu handlowego, często siarczanowane, a potem poddawane procesowi suszenia rozpryskowego lub koncentrowane. Ekstrakty zawierają 20% lub więcej niż substancji niebędących taninami (żywicę, cukry, sole mineralne, kwasy organiczne, materia nierozpuszczalna), które najczęściej trafiają do ścieków. Natomiast stężenie garbników w ściekach jest poniżej stężeń wykorzystanych do procesu i mogą one zawierać produkty ich utleniania [122, Zywicki i in. 20021].

Ścieki zawierają dużą ilość ChZT i cechuje je niska biodegradowalność. Kolejnym problemem może być zawartość fenolu i kolor tych ścieków (zob. również sekcja 3.9.4.3.2).

### 3.3.5.3 Syntany i inne syntetyczne związki organiczne

**Syntany, żywice i poliakrylany** są stosowane jako alternatywa lub dodatkowo chromu i garbników roślinnych.

Syntany są sulfonowanymi produktami kondensacji podstawionych hydroksylowych związków aromatycznych (fenolu, krezolu lub naftalenu) z formaldehydem i często amidami [27, BASF 1997] [2, HMIP 1995]. Istnieje duża różnorodność syntanów i niektóre z nich trudno ulegają biodegradacji, podczas gdy inne są łatwo biodegradowalne. Syntany o niskim poziomie wolnych fenoli i w związku z tym posiadające mniejszy wpływ na środowisko, są dostępne w handlu.

Syntany powodują wysokie ilości ChZT dorsza i degradacja sulfonowanych polifenoli jest niewystarczająca (tlenowo i beztlenowo). Produkty degradacji sulfonowanych polifenoli (i same fenole) silnie zanieczyszczają. Substancje te są redukowane przez adsorpcję na pyłach i są wysoce ruchliwe [14, Reemtsma 1994]. Zakłada się, że substancje te nie zatrzymują się w oczyszczalni ścieków i są uwalniane do wód powierzchniowych. Mimo że posiadają niską ostrą wodną toksyczność, ich trwałość i ruchliwość klasyfikuje się jako elementy mające negatywny wpływ dla środowiska w odniesieniu do jakości ziemi i wody pitnej.

Jako że syntany reagują z białkami, powstają problemy ekologiczne. Odnotowano działania niepożądane (ich siła zależy od syntanów) dla ryb i bakterii w biologicznych oczyszczalniach ścieków (działalność blokująca bakterii) [8, Higham 1994].

Sulfonowane polifenole są używane nie tylko jako garbniki, ale również jako środek dyspergujący, środki powierzchniowo czynne, środki zwilżające, substancje pomocnicze do zawiesin i czynniki stabilizujące. Takie szerokie zastosowanie przez wielu użytkowników może prowadzić do małych, lecz stałych uwolnień z pozornie rozproszonych źródeł.

Żywice są pochodną związków alifatycznych takich jak poliuretany, dicyjanodiamid i melamina. Żywice zawierają (niskie) stężenia wolnego formaldehydu i wypełniaczy nieorganicznych [27, BASF 1997].

Kondensaty kwasu akrylowego posiadają ogromną liczbę pochodnych. Ponieważ polielektrolity na podstawie kondensatów kwasu akrylowego są stosowane w uzdatnianiu wody pitnej, zakłada się, że kondensaty kwasu akrylowego zachowują się podobnie i wytrącają się, ponieważ są one wchłaniane przez cząstki materii organicznej. Kwasy akrylowe i kondensaty ulegają biodegradacji beztlenowej i tlenowej [14, Reemtsma 1994].

### 3.3.5.4 Aldehydy

Aldehyd glutarowy jest najczęściej stosowanym aldehydowym garbnikiem. Aldehydy całkowicie reagują z białkami znajdującymi się w skórze/skórkach oraz w ściekach. W związku z tym zwykle powodują one problemów z ochroną środowiska podczas oczyszczania ścieków z garbarni. Jednakże istnieje wpływ na wytrącanie chromu podczas oczyszczania ścieków, jeśli aldehydy są obecne w strumieniu ścieków.

Aldehyd glutarowy posiada działanie bakteriobójcze i dlatego jest również używany jako środek dezynfekujący. Aldehyd glutarowy degradowuje się tylko w ograniczonym zakresie, ma wysoką

toksyczność i może mieć negatywny wpływ na obróbkę biologiczną, jeśli stężenie jest wysokie. Ze względów bezpieczeństwa Aldehyd glutarowy jest głównie stosowany w formie zmodyfikowanego produktu glutaraldehydowego w przemyśle skórzanym w Europie.

### 3.3.6 Rozpuszczalniki organiczne

Rozpuszczalniki organiczne są stosowane głównie przy powlekanii skóry. Inne rozpuszczalniki organiczne są używane przy odtłuszczaniu skóry owczej.

Rozpuszczalniki są zazwyczaj podzielone na kategorie według ich toksyczności. Ze względu na ich lotność, rozpuszczalniki organiczne są emitowane do powietrza. Wiele związków organicznych są bezpośrednio szkodliwych dla zdrowia ludzkiego lub środowiska naturalnego. Ponadto wiele rozpuszczalników organicznych poddawanych jest reakcjom chemicznym w atmosferze, które powodują wiele skutków pośrednich, w szczególności powstawanie utleniaczy fotochemicznych oraz ich głównego składnika ozonu. Zanieczyszczenie przez ozon troposferyczny jest powszechnym i chronicznym problemem.

Tabela 3.5 pokazuje niektóre z organicznych rozpuszczalników stosowane w operacjach końcowych w garbarni a tabela 3.3 podaje podobne informacje dotyczące odtłuszczania skór owczych.

Uwolnienia z procesów i obróbka i przechowywanie materiałów rozpuszczalnych mogą wymagać specjalnych rozwiązań wentylacyjnych dotyczących ochrony pracowników. Niebezpieczeństwo wybuchu i pożaru może również oznaczać konieczność zastosowania środków ochrony specjalnej. Rozpuszczalniki organiczne są głównie uwalniane do powietrza, ale również występują w ściekach wodnych. Odpady stałe zawierające rozpuszczalniki organiczne są zazwyczaj klasyfikowane jako odpady niebezpieczne.

*Tabela 3.3: Rozpuszczalniki organiczne stosowane przy odtłuszczaniu skóry owczej*

Odtłuszczanie piklowanej goliżny	Odtłuszczanie skóry suchej
Parafina (nafta)	Trichloroeten
Benzyna lakowa	Tetrachloroetan
	2-butoksyetanol
	2-etoksyetanol
	Chlorobenzen
	Heksachlorobenzen

Przechowywanie i stosowanie rozpuszczalników organicznych wymaga specjalnego sprzętu i środków ostrożności dla poszczególnych czynników. Środki te mają na celu zmniejszenie uwolnień do powietrza i wycieku do gruntów, które powodują zanieczyszczenie gleby, a w wielu przypadkach, wód podziemnych. Chlorowane związki organiczne mogą na przykład łatwo przechodzić przez posadzki betonowe. Ochrona przeciwpożarowa i przeciwybuchowa ma niewielkie znaczenie dla rozpuszczalników chlorowcowanych, ale ich zastąpienie przez związki niechlorowcowane może wymagać dodatkowej ostrożności, którą należy podjąć.

Szczególną uwagę trzeba zwrócić na bardzo lotne węglowodory chlorowcowane i inne chlorowcowane węglowodory. W zależności od określonej substancji, mają one wpływ na środowisko, w przypadkach gdzie w szczególności utrzymywanie się i akumulacja w biosferze mają

znaczenie. Ich właściwości są pod wieloma względami różne od rozpuszczalników chlorowcoorganicznych.

Niektóre organiczne związki chlorowcopochodne są substancjami uszkodzającymi powłokę ozonową. Zgodnie z protokołem montrealским, Komisja Europejska przyjmując aktualny rozdział V dyrektywy dotyczącej emisji przemysłowych (i dawna dyrektywa w sprawie ograniczenia emisji LZO), podjęła kroki w kierunku całkowitego stopniowego wycofania wykorzystania tych substancji chlorowcowanych.

Chlorowcowane związki organiczne mogą być uwalniane w następujących procesach: moczenie, odtłuszczenie, barwienie, natłuszczenie i wykończenia. Czysty rozpuszczalnik lub produkty takie jak biocydy i środki pomocnicze stosowane w procesie wykańczania mogą zawierać związki chlorowcowane związki organiczne [41, różne 1998]. W różnych procesach substancje te służą do wielu różnych celów; jedyne, co mają wspólnego to substytucja halogenowa na związek organiczny.

Tetrachloroeten, chlorobenzen i heksachlorobenzen to przykłady chlorowcowanych rozpuszczalników organicznych stosowanych w odtłuszczeniu skór owczych i świńskich.

Dyrektywa w sprawie emisji rozpuszczalników 1999/13/WE ustala limity emisji lotnych rozpuszczalników organicznych z pewnych działań i instalacji. Limity te są obecnie określone w rozdziale V i załączniku VII dyrektywy 2010/75/UE. Powlekanie skóry, w przypadku której zastosowanie organicznego rozpuszczalnika wynosi ponad 10 ton rocznie jest działalnością, na którą ustalane są limity. Realizacja tego prawa miała bezpośredni wpływ na stosowanie lotnych związków organicznych w procesie wykańczania w garbarniach. Limity emisji, które stosuje się do powlekania skóry są pokazane w tabeli 3.4. Do celów rozdziału V rozpuszczalniki mają być stosowane w mniejszej ilości, chyba że są one odzyskiwane do ponownego użycia.

*Tabela 3.4: Limity emisji rozpuszczalników do powlekania skór*

<b>Załącznik VII dyrektywy 2010/75/UE działalność nr 13</b>	<b>Roczne zużycie rozpuszczalnika w tonach</b>	<b>EVL emitowanego rozpuszczalnika na m2 produktu</b>
<b>W przypadku działań związanych z powlekaniami skóry w produkcji mebli, a w szczególności towarów skórzanych stosowanych jako niewielkie dobra konsumpcyjne, takie jak torby, paski, portfele, itp.</b>	> 10	150
<b>Inne rodzaje powlekania skóry (średnie wykorzystanie)</b>	10 – 25	85
<b>Inne rodzaje powlekania skóry (wysokie wykorzystanie)</b>	> 25	75

Oczyszczanie powietrza w celu wyeliminowania lub odzyskania zawartości rozpuszczalników organicznych, generalnie okazało się być niewykonalne lub przynajmniej zbyt drogie. Główną przyczyną tego stanu rzeczy są stosowane mieszaniny rozpuszczalników i duże wahania ich stężeń w spalinach. Stężenie waha się od 100 do kilku tysięcy miligramów na metr sześcienny podczas czynności wykończeniowych. Ekstrakcje z kabiny wykończenia posiadają przepływ, które może

osiągnąć 10 000 lub 20 000 m<sup>3</sup>/h na jedną linię wykończeniową. Biorąc pod uwagę te właściwości emisji, techniki ich zatrzymania, jakie można zastosować, są ograniczone.

Urządzenia do mokrego oczyszczania powietrza są obecnie standardowymi instalacjami w nowoczesnych jednostkach rozpryskowych w celu usunięcia cząstek pyłu i aerozoli. Płuczka wodna tego typu eliminuje jednak tylko niewielką część zawartości rozpuszczalnika w powietrzu. Rozpuszczalniki rozpuszczalne w wodzie są zatrzymywane w pierwszej kolejności.

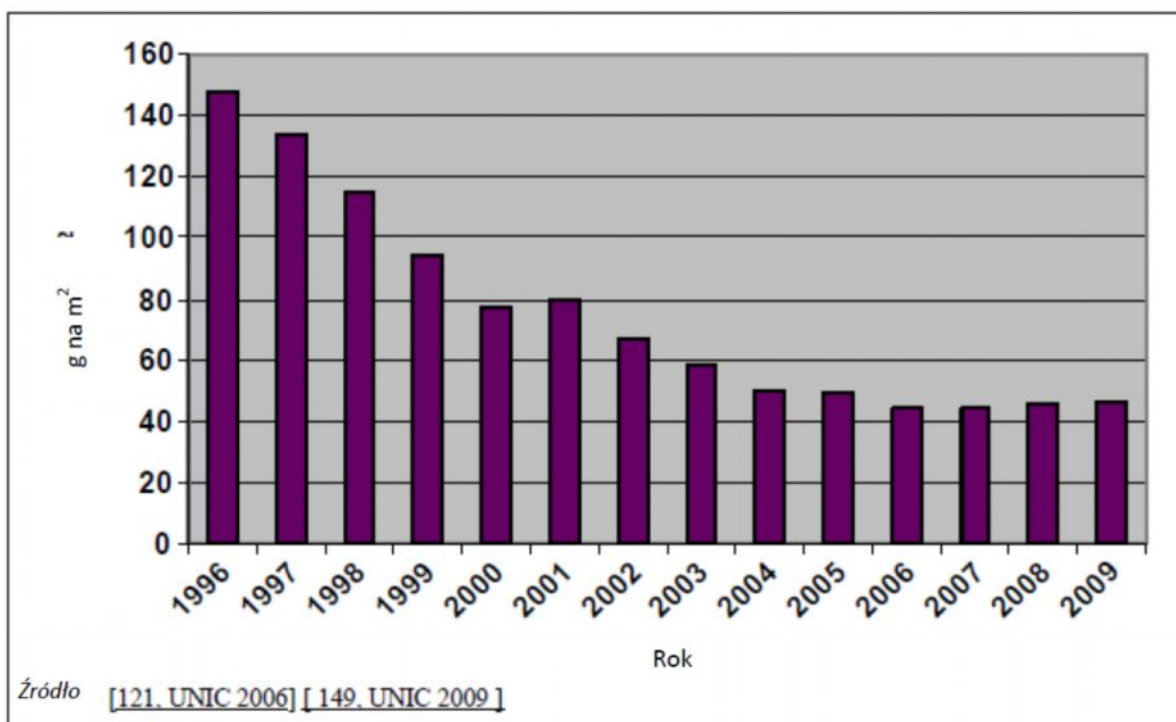
Techniki ograniczania emisji takie jak stosowanie aktywnych filtrów węglowych są możliwe, ale nie stanowią standardu w garbarni [57, Bles i in. 1995].

*Tabela 3.5: Rozpuszczalniki organiczne stosowane przy wykończeniu*

Substancja <sup>(1)</sup>	Nazwa systematyczna	Nr CAS	Nr WE
<b>Alkohole</b>			
Alkohol metylowy	Metanol	67 - 56 - 1	200 - 659 - 6
Alkohol etylowy	Etanol	64 - 17 - 5	200 - 578 - 6
n-Propylalkohol	Propan-1-ol	71 - 23 - 8	200 - 746 - 9
Alkohol izopropylowy	Propan-2-ol	67 - 63 - 0	200 - 661 - 7
Alkohol n-butylowy	Butan-1-ol	71 - 36 - 3	200 - 751 - 6
Alkohol diacetonowy	4-hydroksy-4-metyl-pentan-2-on	123 - 42 - 2	204 - 626 - 7
<b>Etery glikolu</b>			
	2-Etoksyetanol	110 - 80 - 5	203 - 804 - 1
	2-Butoksyetanol	111 - 76 - 2	203 - 905 - 0
	Octan 2-Etoksyetylu	111 - 15 - 9	203 - 839 - 2
Octan glikolu butylowego	Octan 2-Butoksyetylu	112 - 07 - 2	203 - 933 - 3
	1-Metoksy-2 - propanol	107 - 98 - 2	203 - 539 - 1
	Octan 1-metoksy-2-propylu	108 - 65 - 6	203 - 603 - 9
<sup>(1)</sup> Wymienione substancje są powszechnie używane przez duże garbarnie zgodnie z niniejszym BREF. Inne substancje (węglowodory, ketony i estry) mogą być używane w mniejszych garbarniach ze specjalną produkcją.			

Emisje nieprzetworzonych rozpuszczalników organicznych z procesu wykańczania mogą się różnić od 100 do 3500 mg / m<sup>3</sup> w konwencjonalnych procesach. 50% mierzalnych emisji powstaje w maszynach rozpryskowo-wykończeniowych 50% z suszarek. Emisje gazów uchodzących do powietrza i rozpuszczalników w odpadach stanowią pozostałą część zużycia rozpuszczalnika.

Sektor przemysłu jako całość znacznie zmniejszył swoje zastosowanie rozpuszczalników. Na przykład stosowanie rozpuszczalników na metr kwadratowy skóry produkowane w dzielnicy Arzignano w Włoszech zostało zredukowane do poniżej 50 g na 2005 r., zob. rysunek 3.9.



Rysunek 3.9: Zużycie rozpuszczalnika w dzielnicy Arzignano

Tabela 3.6 pokazuje porównanie średniej emisji lotnych związków organicznych oraz stężeń emisji w kilku rodzajach wykończeń z badania przeprowadzonego w Holandii [57, Bles i in. 1995].

Tabela 3.6: Porównanie emisji lotnych związków organicznych z różnych rodzajów wykończenia

Materiał powłoki	Zawartość rozpuszczalnika organicznego	Emisji (kg/h)	Stężenie emisji (g/m <sup>3</sup> )
Wykończenie na bazie rozpuszczalników	> 75 %	50	3
Wykończenie na bazie wody	10 - 75 %	5	0.3
Wykończenie bez rozpuszczalników	< 10 %	<1	

W przypadku emisji do wody, nielotne bromowane i chlorowane związki są często analizowane jako „adsorbowalne chlorowce organiczne” (AOX). W niektórych państwach członkowskich są stosowane dopuszczalne wartości emisji dla tych parametrów, ponieważ wiele organicznych związków chlorowców jest bardzo lub przewlekłe toksycznych. Jednak sama wartość AOX nie daje informacji na temat tego, czy ścieki są toksyczne czy nie, ale stanowią informację, że toksyczne substancje mogą być obecne. Zawartość organicznych chlorowców w ściekach mierzy się czasami jako EOX (ekstrahowalne organiczne chlorowce).

### 3.3.7 Środki powierzchniowo-czynne

Niejonowe, anionowe, kationowe lub amfoteryczne środki powierzchniowo czynne mogą być dodane jako główne czynniki reakcyjne lub emulgatory, ale także jako czynniki redukcji ścierania, czynniki hydrofobowe lub czynniki elektrostatyczne. Mogą również zostać dodane celem ułatwienia rozproszenia olejów w wodzie.

**Niejonowe środki powierzchniowo-czynne** takie jak alkoksylaty, często są włączone do przetwarzania w obszarze warsztatu mokrego, gdzie funkcjonują jako detergent do czyszczenia skóry lub wspomagają emulgowanie i usuwanie tłuszczów. Niejonowe środki powierzchniowo-czynne mogą być aromatycznymi i alifatycznymi polietoksylatami.

Zastosowanie nonylofenolu i etoksylowanego nonylofenolu (NPE) w produkcji skór został znacznie ograniczone przez przepisy wdrażające kolejne dyrektywy UE (niedawno

Dyrektywę REACH. Odtłuszczenie skór owczych teraz głównie odbywa się za pomocą alkoholi etoksyloowanych. Alifatyczne polietoksylaty są używane jako substytuty NPE. Nie rozpadają się, powodując powstawanie fenoli. Nie były wykrywalne w ściekach z garbarni, w której były w użytku [45, Reemtsma i Jekel 1997].

Alkilopoliglykozydy mogą być używane jako alternatywa dla NPE i łatwo ulegają biodegradacji w warunkach tlenowych i beztlenowych. Są one jednak ograniczone do składników śladowych w niektórych preparatach handlowych, ze względu na poziom generowanej piany i ograniczone korzyści, jakie zapewniają.

**Anionowe środki powierzchniowo-czynne**, takich jak sulfoniany alifatyczne (głównie sulfoniany kwasów tłuszczowych), eterowe sulfoniany i siarczany kwasów tłuszczowych mogą być włączone do procesu odtłuszczenia i operacji barwiących.

Ich podatność na biodegradację silnie zależy od substytucji grup alkilowych. Im bardziej grupy te są rozgałęzione tym trudniej przebiega degradacja. W zależności od środka powierzchniowo czynnego możliwa jest degradacja tlenowa i beztlenowa.

Liniowe alkilowane kwasy alkilobenzenosulfonowe (LAS) oceniane są dobrze, ponieważ są one szeroko stosowane w domowych detergentach. Liniowe sulfoniany alkilobenzonowe łatwo ulegają biodegradacji [11, Heidemann 2000] i są stosowane w garbarniach. Istnieją inne substancje powierzchniowo-czynne, takie jak sulfonowane polifenole, które są stosowane wyłącznie w przemyśle i które znajdują się w ściekach z garbarni. Znamy je jednak dużo mniej, ale wiadomo, że nie ulegają biodegradacji i posiadają większą mobilność niż LAS [14, Reemtsma 1994].

**Kationowe środki powierzchniowo-czynne**, takie jak czwartorzędowe sole amoniowe, są wykorzystywane jako środki powierzchniowo czynne, czynniki kompleksujące i substancje bakteriobójcze. Ulegają one tylko częściowo biodegradacji.

**Amfoteryczne środki powierzchniowo-czynne**, takie jak glicynaty, nie są powszechnie stosowane w garbarniach.



### 3.3.8 Środki natłuszczające

Środki natłuszczające są albo nierozpuszczalne w wodzie lub też emulgujące się lub rozpuszczalne w wodzie. Produkty nierozpuszczalne w wodzie zawierają oleje naturalne (zwierzęce, roślinne, rybne) i syntetyczne estry kwasów tłuszczowych i produkty petrochemiczne. Poprzez sulfonację lub inne procesy chemiczne, czynniki natłuszczające mogą stać się czynnikami emulgującymi wodę (np.: sulfonian y z metylowych estrów kwasów tłuszczowych).

Chlorowane węglowodory o długości łańcucha C16-30 (alkany chlorowane) mogą być również stosowane [6, Europa 1992]. Chlorowane związki organiczne zwiększają poziom AOX i mogą nawet przekroczyć istniejące dopuszczalne wartości emisji. W zasadzie, substancje mogą ulegać degradacji tlenowej i beztlenowej, ale przy wielokrotnym chlorowaniu, degradacja jest trudniejsza. Zamiast degradacji mikrobiologicznej substancje mogą być również zintegrowane w biomasę bakterii. [14, Reemtsma 1994].

Węglowodany wapienne, naturalne i syntetyczne substancje śluzowate i ich preparaty (czynniki wypełniające) [61, TEGEWA 1987] są również dodawane do preparatu.

### 3.3.9 Inne czynniki w procesie po garbowaniu

W celu poprawienia właściwości hydrofilowych skóry w wyniku stosowania środków powierzchniowo czynnych, lub do impregnacji skór w celu uzyskania właściwości wodoodpornych, są stosowane naturalne, mineralne lub syntetyczne substancje tłuszczowe, polimery, polikondensaty, produkty poliaddycji, metaliczne kompleksujące związki kwasowe, pochodne krzemu i perfluorowane związki organiczne.

Impregnacja substancjami może na tym etapie być przeprowadzona w celu poprawy właściwości związanych z niszczeniem się i odpornością na ścieranie skóry i dla niektórych zastosowań, jej odporności na działanie olejów, antyelektrostatyczność, przepuszczalność gazu lub właściwości trudnopalne.

Czynniki zapewniające odporność na działanie oleju i czynniki mające na celu zmniejszenie przepuszczalności gazu są zasadniczo preparatami perfluorowanych związków organicznych, zawierającymi rozpuszczalniki lub niezawierającymi rozpuszczalniki.

Środki zmniejszające palność są często na bazie fosforu, ale mogą być również oparte na trójtlenku antymonu i/lub innych tlenkach metali, a także związkach boru i azotu [61, TEGEWA 1987].

Czynniki redukujące ścieranie są bardzo podobne do czynników hydrofobowych. Czynniki antyelektrostatyczne to głównie kationowe i anionowe środki powierzchniowo czynne. Polikondensaty i polimerów są również używane.

Emisja ścieków z czynników natłuszczających i czynników impregnujących może być znaczna. Oprócz zwiększenia poziomu ChZT i BZT w ściekach, chlorowane ługi wpływają na poziom AOX w ściekach.

**Czynniki sekwestrujące i środki zwilżające** są problematycznymi substancjami ze względu na ich zdolność do tworzenia stabilnych kompleksów z metali ciężkich. W ten sposób nie tylko zapobiegają faktycznemu wytrącaniu się, ale również powodują ponowną mobilizację metali ciężkich z osadów. Niektóre z tych substancji trudno ulegają biodegradacji i zawierają EDTA lub kwasy karboksylowe /di

karboksylowe i ich odpowiednie sole, np. kwas szczawiowy, kwas mrówkowy, szczawian sodu, azotyn sodu, kwas ftalowy, ftalan sodu, itp.

Estry kwasu fosforowego są stosowane jako środki zwilżające i środki emulsyfikujące. Na przykład w ściekach można znaleźć fosforan tri-butoksy-etylu. Substancja ta jest problematyczna ze względu na jej rozpuszczalność w wodzie i niską biodegradowalność.

**Inne czynniki kompleksujące** są stosowane w garbowaniu chromem jako środki maskujące. Kwasy karboksylowe i odpowiednie sole i kwasy dikarboksylowe oraz odpowiednie sole mogą działać jako środki maskujące. Kwasy dikarboksylowe powodują problemy związane z wytrącaniem się chromu w oczyszczaniu ścieków. Niektóre ftalany, takie jak ftalany disodu (DSP), są również stosowane jako środki maskujące w garbowaniu chromem.

### **3.3.10 Barwniki i barwiące substancje pomocnicze**

#### **3.3.10.1 Barwniki**

Nawet niewielkie ilości substancji barwiących w strumieniu ścieków mogą zmienić kolor ścieków. Ogólnie rzecz biorąc, poziomy barwnika 10 ppm lub wyższe w ściekach są widoczne dla oka. Wiele barwników są trudnych do biodegradacji (zwiększenie ChZT, BZT i SS) i w kilku przypadkach niektóre barwniki mogą wpłynąć na poziom AOX w ściekach [113, Puentener 1998].

Liczba barwników stosowanych przez garbarnie do barwienia skóry zmienia się w zależności od gamy jej produktów i stopnia, w którym stosowanie tych produktów podąża za nowymi trendami. Ponieważ każda garbarnia może korzystać z szerokiej gamy barwników, te substancje chemiczne należy omawiać jako grupy substancji, na przykład barwniki niejonowe i kationowe.

Około 98% barwników skóry na rynku na potrzeby zastosowań w bębnie to barwniki, które wiążą za pomocą jonowych interakcji między grupą anionowo-sulfonową barwnika oraz kationowo-aminową grupą kolagenu.

W przemyśle skórzanym często stosuje się barwniki anionowe, które są podzielone na następujące rodziny:

- barwniki kwasowe
- bezpośrednie barwniki
- barwniki zaprawowe
- barwniki premetalizowane
- rozpuszczane barwniki siarkowe.

Barwniki reaktywne, mimo że wchodzi w skład grupy barwników anionowych, nie są szeroko stosowane w garbarniach ze względu na wysokie pH i temperatury wymagane do ich stosowania. Stosowanie podstawowych barwników jest również ograniczone.

Barwniki są zwykle stosowane do skóry jako roztwory wodne.

Z chemicznego punktu widzenia barwniki te to głównie barwniki azowe, lub barwniki antrachinonowe. Barwniki trójfenylometanowe mogą również być zastosowane.

Barwniki azowe stanowią najliczniejszą grupę barwników syntetycznych ze względu na ich różnorodność i zastosowanie. Przepisy REACH zabraniają stosowania barwników azowych, które (poprzez redukcyjne rozerwanie jednej lub więcej grup azowych) mogą spowodować uwolnienie każdej z 22 amin aromatycznych określonych w dodatku 8 załącznika XVII rozporządzenia. Zabronione jest również używanie barwników azowych określonych w załączniku 9 aneksu XVII rozporządzenia. Barwniki azowe, określone jako takie, nie są już dostępne do użytku.

Barwniki metalokompleksowe składają się z centralnego jonu metalowego i jednego lub dwóch azowych ligandów. Centralny jon może być żelazem, chromem, miedzią lub kobaltem w przypadku barwników skóry. Barwniki metalokompleksowe zawierające ołów i kadm są już stosowane w Europie.

Utrwalacze są dodawane do zminimalizowania uwalniania barwników dla produkowanych skór. Barwniki metalokompleksowe mają szczególne zastosowanie do barwienia skóry. Złożone barwniki organiczne z chromem, kobaltem, miedzią i żelazem są stosowane, aby osiągnąć dobrą odporność skóry na światło, a także do osiągnięcia specjalnych kolorów.

Eksperymenty wykazały, że barwniki metalo-kompleksowe nie zmniejszają w dużym stopniu kompostowalności góliny bez chromu. Góliny zawierające barwniki metalokompleksowe ulega rozkładowi, z wyjątkiem barwników zawierających miedź. Miedź ma właściwości grzybobójcze i bakteriobójcze; a zatem wysokie stężenie powstrzymuje rozkład [113, Puentener 1998].

Do barwników roślinnych należą wyciągi z kampszy, sekwoi, fustic lub liście sumaka. Barwniki te zapewniają ograniczoną gamę kolorów w porównaniu do gamy zapewnianej przez różnego rodzaju substancje barwiące.

W trakcie czynności barwiących mogą być stosowane środki zwilżające, czynniki niwelujące, wybielacze, intensyfikatory odcienia - i po obróbce - utrwalacze. Wszystkie te produkty mają różne działanie na substancje barwiące i skórę. Niektóre wspomagają absorpcję barwnika; inne ułatwiają penetrację substancji barwiących. Niektóre produkty są wykorzystywane do poprawy właściwości odpornościowych produkowanej skóry. Niektóre produkty pomocnicze, tak jak większość substancji chemicznych, mogą zawierać potencjalnie szkodliwe substancji, które mogą być obecne w ściekach, jeśli ich absorpcja jest słaba.

### **3.3.10.2 Barwiące substancje pomocnicze**

**Środki powierzchniowo czynne mogą być dodawane do barwników.** Chemicznie można je podzielić następująco:

- środki dyspergujące (np. siarczanowe estry kwasowe i amid, kondensaty kwasów tłuszczowych lub produkty z alkilowo-arylowych sulfonianów lub etoksylacji); lub
- środki zwilżające (pomocnicze) można podzielić na anionowe (np. alkilo-siarczany, alkanowe sulfoniany, alkilowo-arylowe sulfoniany), niejonowe (np. estry kwasu fosforowego) i

kationowe (np. poliglikolowe etery alkilowo-arylowe, pochodne amin, betainy, kondensaty poliaminowe).

**Czynniki sekwestracyjne** do dodania do wody można podzielić na następujące grupy: nitrilo-tri octan (NTA), etylendiamina tetra octanu (EDTA), polifosforan (kalgon), kwasy karboksylowe.

**Regulatory pH** są następujące: kwasy organiczne, kwasy, sole buforowane lub mieszanki tych chemikaliów.

**Do środków przeciwpieniących** należą nisko-pieniące środki zwilżające, mieszaniny alkoholi o wyższej walencyjności i neutralne estry kwasu fosforowego.

**Środki po obróbce i utrwalacze** to substancje powierzchniowo-czynne, szczególnie kationowe czwartorzędowe związki poliamonowe, kationowe formaldehydowe polikondensaty i inne pochodne azotu a także nieorganiczne substancje kompleksujące, sole metali i ich preparaty.

**Czynniki odbarwiające** są najczęściej stosowane na skórkach barwionych roślinne, aby zniwelować kolor substratu przed czynnościami barwiącymi. Rzadziej operacja ta jest wykonywana na skórkach garbowanych chromem. Substancjami chemicznymi stosowanymi dla tego rodzaju procesu są: sole uwalniające dwutlenek siarki, kwas szczawiowy, EDTA, syntany wybielające, itp. W niektórych przypadkach może istnieć konieczność odbarwienia pewnej ilości barwnika z barwionych skór; Ta operacja może być przeprowadzona przy użyciu zarówno zasad, np.: wodorowęglanu amonu, wodorowęglanu sodu, lub za pomocą syntanów wybielających lub za pomocą kombinacji obu metod.

### 3.3.11 Produkty wykończenia

Podstawowymi elementami skórkanych wykończeń są spoiwa, barwniki (pigmenty i barwniki), substancje pomocnicze i lakiery.

#### Spoiwa

Spoiwo jest głównym składnikiem błonotwórczym wykończenia skórkanego. Łączy pigmenty i inne materiały a także przez jego właściwości klejące, umożliwiające przyleganie filmu do skóry. Spoiwa białkowe zazwyczaj składają się z preparatów opartych na białkach i kazeinie. Mogą również zawierać dodatki takie jak woski i szelak. Są dostępne w postaci proszku i mogą zostać rozpuszczone za pomocą wodorotlenku sodu, amoniaku lub boraksu. Przy spoiwach białkowych używa się plastyfikatorów, takich jak olej rycynowy siarczanowy lub glikol polietylenowy.

Emulsje żywicy są najczęściej stosowanymi spoiwami w garbarniach. Obejmują one akryle, butadieny, poliuretany i octan winylu. Żywice są emulsjami na bazie wody.

#### Środki barwiące

Środki barwiące obejmują barwniki i pigmenty. Barwniki mogą być stosowane w preparatach do wykończeń na potrzeby konkretnych zastosowań. Barwniki użyte do wykończenia są zapewniane w postaci płynnej i najczęściej stanowią barwniki wstępnie metalizowane.

Pigmenty są najistotniejszym barwnikiem stosowanym w wykańczaniu skór. Stosowane są zarówno pigmenty organiczne i nieorganiczne. Pigmenty nieorganiczne obejmują tlenki żelaza, dwutlenek

tytanu i sadzę. [27, BASF 1997]. Wykorzystanie pigmentów nieorganicznych zawierających ołów i chromiany zostały zakazane przez ustawodawstwo realizujące poprawki do dyrektywy 67/548/EWG i 76/769/EWG w sprawie substancji niebezpiecznych.

### **Substancje pomocnicze:**

Dla dyspersji pigmentów w różnych rozpuszczalnikach organicznych i/lub wodzie, mogą być dodawane substancje powierzchniowo czynne. Preparaty mogą również zawierać woski, śluzy roślinne, produkty celulozy lub polimery jako koloidy ochronne, naturalne lub syntetyczne oleje jako środki zmiękczejące.

Dla zapewnienia specjalnych właściwości, są stosowane środki uszczelniające i przenikające, środki zapobiegające przyklejeniu, środki zagęszczające i stabilizujące, plastyfikatory (ftalany), środki matujące i utrwalające.

### **Czynniki sieciujące**

Środki sieciujące są stosowane do łączenia łańcuchów polimerowych materiałów wykończeniowych i zmniejszenia rozpuszczalności związków. Mogą być stosowane następujące czynniki:

- Poliizocyjaniany (zarówno dla bazowej i górnej powłoki), stosowane do wykończeń poliuretanowych.
- Karbodiimidyl dla bazy poliuretanowej i górnej powłoki.
- Azyrydyny, które są bardzo toksyczne i z tego powodu zostały zastąpione przez poliazzyrydyny, które są mniej toksyczne i mogą być stosowane dla powłok bazowych i górnych powłok.
- Epoksydy, które mogą być stosowane tylko jako górne powłoki.
- Aldehyd mrówkowy do wykończenia kazeinowego i białkowego.
- Środki sieciujące oparte na etylenoiminie do górnych wykończeń. Etylenoimina jest toksyczna i rakotwórcza.
- Tlenki metali do wykończeń butadienowych na potrzeby dwoin.

### **Lakiery i emulsje lakierowe**

Lakier lub lakiery emulsyjne tworzą górną część lub stałą powłokę wykończenia. Lakiery powstają przez rozpuszczenie nitrocelulozy na rozpuszczalniki (np. octan etylu, metoksypropanol, metylo izobutylo keton). Roztwory te mogą być emulgowane dzięki wodzie i środkom powierzchniowo czynnym i tworzą emulsje lakierowe. Lakiery poliuretanowe są również stosowane.

### **Nośniki**

Nośniki są wykorzystywane do produkcji zawieszzeń/dyspersji spoiw stosowanych w preparatach wykończeniowych. Rozpuszczalniki wodne i organiczne są uznawane za nośniki. Organiczne rozpuszczalniki można podzielić na dwie kategorie: rozpuszczalniki, które faktycznie rozpuszczają

spoiwa (np. octan etylu) i rozcieńczalniki, które umożliwiają rozcieńczenie gotowych roztworów, zapewniając odpowiednią lepkość rozprysku lub pożądane stężenie (np. metoksypropanol, izopropanol).

### 3.3.12 Środki biobójcze.

Środki biobójcze stosowane są przy różnych procesach garbarskich aby chronić substraty przed atakiem drobnoustrojów. Biocydy występują w większości płynnych preparatów chemicznych, takich jak farby, środki natłuszczające i środki do wykończenia kazeinowego. Wszelkie biocydy są oczywiście potencjalnie toksyczne, jako że mają za zadanie niszczyć wybrane formy życia.

Środki biobójcze stosowane w garbarniach można podzielić na dwie główne kategorie: **bakteriobójcze (bakteriocydy) i grzybobójcze (fungicydy)**.

**Bakteriocydy** stosuje się głównie na początku procesu wyprawiania, kiedy skóry zwierząt są bardziej podatne na rozkład mikrobiologiczny, np. podczas zaprawiania i moczenia. Komercyjnie dostępne środki biobójcze mogą zawierać mieszaninę biocydów.

Czwartorzędowy związek amoniowy chlorek didecylodimetyloamoniowy jest jednym z najczęściej stosowanych przeciw bakteriom czynnych składników. Dodaje się go w stosunku między 0,03 a 0,1% wagi skór.

Inne związki używane podczas moczenia mają szersze spektrum działania, włączając w to działanie grzybobójcze. Na przykład:

- Dimetyloditiokarbaminian sodu
- N-hydroksymetylo-N-metylo-ditiokarbaminian sodu
- Tetrahydro-3,5-dimetylo-2H-1,3,5-tiadiazyno-2-tion
- 2-tiocyanometylo-tiobenzotiazol (ang. TCMTB).

Środki te dodaje się w stosunku między 0,023 a 0,1% wagi.

Rozcieńczenie przez strumienie ścieków z innych etapów przetwarzania w wystarczającym stopniu zmniejsza ich stężenie, aby zapobiec niepożądanym wpływom na biologiczne oczyszczanie ścieków. Większość pozostałości jest niszczona w warunkach redukujących panujących w ściekach z garbarni przed oczyszczaniem [120, Hauber 2005].

**Fungicydy** zazwyczaj stosowane są od etapu piklowania do etapu suszenia, ponieważ środowisko pH tych procesów jest bardziej sprzyjające dla rozwoju pleśni. Piklowane skóry owcze muszą zawierać fungicydy, gdyż te ochronią je przed rozwojem pleśni podczas transportu i magazynowania [2, HMIP 1995], [9, UNIDO-UNEP 1991]. Skóra wyprawiona może być także podatna na rozwój pleśni w przypadku nieprawidłowego suszenia i składowania w warunkach dużej wilgotności.

Środki grzybobójcze stosuje się w celu przechowywania pośrednich produktów garbowania w stanie mokrym, takich jak skóry „wet blue” i „wet white”, składowanych i transportowanych na dalekie dystanse przed ukończeniem procesu przetwórstwa. Dostępne są substancje czynne, takie jak

o-fenylfenol (ODP), p-chloro-m-krezol (CMK), n-oktyloizotiazolinon (OIT) i tiocyjanometylobenzotiazol (TCMTB).

Dwie substancje czynne często występują razem w produktach dostępnych komercyjnie, gdzie maksymalizują one zarówno skuteczność, jak i zakres kontrolowanych gatunków grzybów. Biorąc pod uwagę wąską linię dostępnych produktów, nie zawsze udaje się uniknąć stosowania związków organicznych fluorowców, np. CMK.

Na potrzeby skutecznej konserwacji skór „wet blue” za pomocą CMK lub OPP zaleca się co najmniej 580/280 mg/kg a dla konserwacji z użyciem OIT 80 mg/kg. Skóry typu „wet white” są bardziej podatne na powstawanie pleśni niż skóry „wet blue”. Poziomy kształtujące się w granicach >1500 mg/kg CMK, >1200 mg/kg OPP i >600 mg/kg TCMTB okazały się zadowalające, natomiast OIT w ilości 400 - 500 mg/kg był nieskuteczny. [85, Hauber i Knödler 2008] [129, IARC 1998].

### **3.3.13 Pestycydy**

Surowe skóry mogą zawierać pestycydy, które aplikuje się zwierzęciu, by uchronić je przed chorobami. Pestycydy stosuje się w hodowli zwierząt fermowych w celu rozwiązania kwestii pasożytów zewnętrznych. Można stosować różne pestycydy w zależności od tego czy chodzi o bydło czy owce. Środki te mogą pozostać w skórach przez jakiś czas i przedostać się stamtąd do kąpieli.

Obecnie istnieje tendencja, by zamieniać fosfoorganiczne środki owadobójcze syntetycznymi pyretroidami, jednak syntetyczne pyretroidy uznano za bardziej toksyczne dla środowiska wodnego niż związki fosfoorganiczne, a obie grupy pestycydów wywołują efekt zaburzenia funkcjonowania układu hormonalnego. Syntetyczne pyretroidy i związki fosfoorganiczne przetrwają w agresywnym środowisku chemicznym obecnym w procesach technologicznych, dlatego też znajduje się je w znacznych ilościach (względem norm jakości środowiska) w ściekach

W Europie zabronione jest stosowanie pestycydów takich jak HCH, DDT i naftalenu, ale mogą one zostać sprowadzone w skórach surowych z państw nie należących do UE. Komisja Europejska uregulowała ograniczenie zanieczyszczenia biocydami w ramach dyrektywy 76/464/EWG w sprawie zanieczyszczenia spowodowanego przez niektóre substancje niebezpieczne odprowadzane do środowiska wodnego Wspólnoty. Sytuacja może być inna w krajach rozwijających się. Niektóre pestycydy, takie jak „dryny” i lindany mogą się znaleźć w skórach importowanych. W niektórych częściach świata arsen wciąż stosowany jest w leczeniu zwierząt.

## 3.4 Woda i ścieki

### 3.4.1 Zużycie wody

Na zużycie wody składają się dwa główne komponenty: woda procesowa i woda do procesów technologicznych, takich jak czyszczenie, wytwarzanie energii, oczyszczanie ścieków i potrzeby sanitarne. Oszacowano, że te ostatnie obejmują około jedną piątą całkowitego zużycia wody [40, Buljan i in. 1998]. Zużycie wody procesowej waha się znacząco pomiędzy garbarniami, zależnie od przeprowadzanych w nich procesów, stosowanego surowca i wytwarzanych produktów. Zużycie wody jest większe we wczesnych fazach procesu niż w fazie końcowej. Może również wystąpić różnica związana z bardziej rygorystycznymi środkami redukcji zużycia wody, np. w fazach płukania.

Łączne zestawienie poziomów zużycia wody na różnych etapach produkcyjnych (zmierzonych poprzez ilość odprowadzanych ścieków) podano w Tabeli 3.7.7. [16, Frendrup 1999] [84, Ludvik J. 2000] [99, IUE 2006] Powyższe dane podano dla garbarni, które nie podjęły stosownych kroków, by zredukować zużycie wody, i powinny być porównywane z Tabelą 4.2.

Tabela 3.7: Zużycie wody w kolejnych fazach procesu (przetwarzanie metodą konwencjonalną).

Etap procesu	Ilość odprowadzanych ścieków na ilość skór surowych (m <sup>3</sup> /t)
Całość pod koniec etapu w warsztacie mokrym	20 - 25
Całość w fazie „wet blue”	21 - 28
Całość w fazie wyprawionej skóry	34 - 40

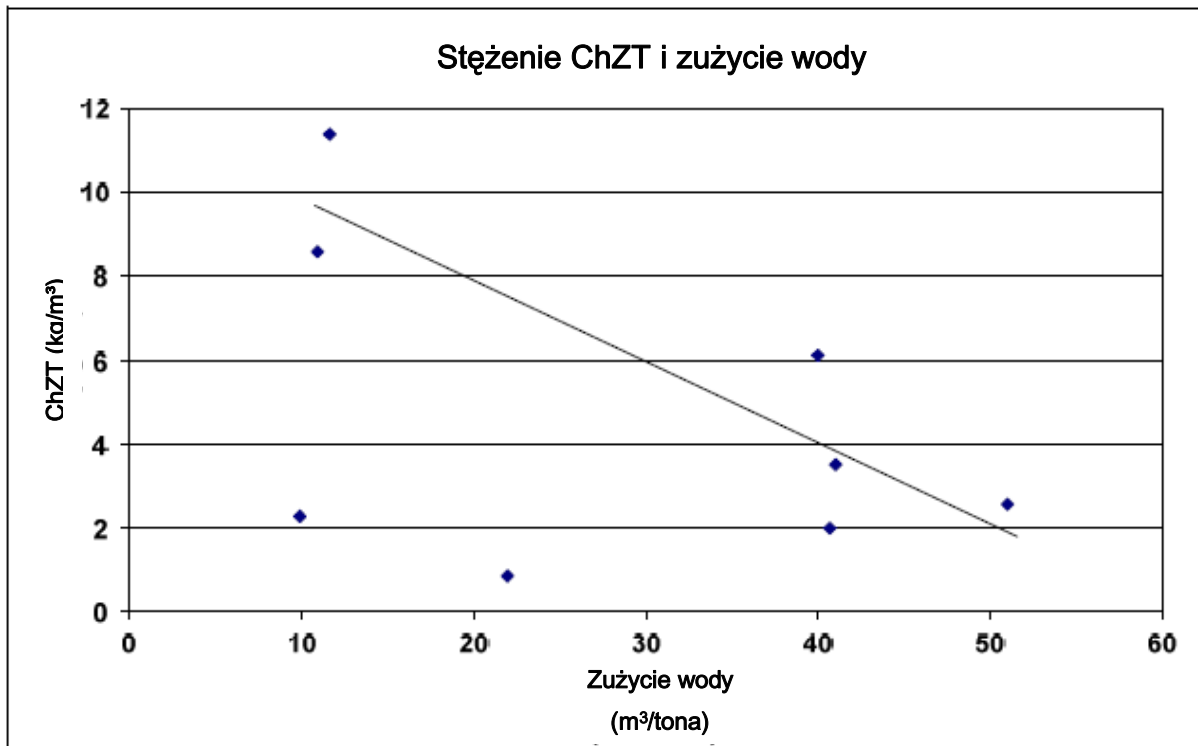
Używana woda może być pozyskiwana z rzek, sieci wodociągowej lub ze źródeł należących do przedsiębiorstwa. Inicjatywy mające na celu redukcję zużycia wody ściśle zależą od źródła dostaw wody lub od kosztów oczyszczania ścieków.

### 3.4.2 Ścieki

Najczęściej monitorowanymi parametrami regulującymi wymogi dotyczące ścieków są: chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT<sub>5</sub>), materia zawieszona (SS), azot całkowity (N-całkowity), azot całkowity oznaczony metodą Kjeldahla (TKN), azot amonowy (NH<sub>4</sub>-N), fosfor (P-całkowity), siarczek (S<sup>2-</sup>), chrom (całkowity), zawartość tłuszczu, pH i temperatura. Mniej popularne są: chlorki (Cl<sup>-</sup>), siarczany (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), całkowita zawartość rozpuszczonych substancji stałych (TDS), adsorbowalne związki chlorowcoorganiczne (AOX), surfaktanty, pestycydy, fenole i toksyczność dla ryb. Skład odpadów ściekowych mocno różni się w zależności od danej garbarni.

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen może być uznane za ogólny miernik stężenie ścieków. Można spodziewać się że garbarnie, które zużywają najmniej wody, wyprodukują ścieki o największym stężeniu. ChZT na metr sześcienny ścieków zestawiono ze zużyciem wody na tonę skór surowych na Rysunku 3.10, dla niewielkiej liczby garbarni, na temat których dane są dostępne [101, Francja 2008], [90, Tanneries 2008]. Spodziewaną korelację wskazano za pomocą linii wyznaczającej „stan przybliżony”. Dwie z branych pod uwagę garbarni kontrolują zużycie wody i stężenie ścieków, co odzwierciedlają dane poniżej linii korelacji.





Rysunek 3.10: Chemiczne zapotrzebowanie na tlen a zużycie wody

Szacuje się, że efektywne zużycie specjalistycznych chemikaliów procesowych prowadzi do ich 15% udziału w ostatecznym produkcie, co sugeruje, że 85% trafia do odpadów lub ścieków. [40. Buljan i in. 1998].

Ładunki zanieczyszczeń w ściekach, które mogą wystąpić na różnych etapach przetwórstwa skór przedstawiono w Tabeli 3.8. Ładunki zanieczyszczeń opisano w ilościach na jednostkę produkcyjną, a nie w stopniu stężenia, tak aby wyeliminować wpływ zróżnicowanych współczynników zużycia wody. Ładunki zanieczyszczeń jakich można się spodziewać z przetwórstwa skór koźlich są w przybliżeniu takie same jak w przypadku skór bydlęcych bazując na podstawie ich wagi.

Okolo 75% ładunku z BZT i ChZT powstaje w warsztacie mokrym, a główna ich część pochodzi z procesu odwłazania bez zachowania sierści [10. Rydin i Frendrup 1993]. Znacząca część ładunków ChZT (około 45%) i BZT (około 50%) pochodzi z wapniowania/odwłazania [17. UNEP 1991]. Wapniowanie/odwłazanie jest również głównym procesem wytwarzającym materię zawieszoną (około 60%). W sumie emisje pochodzące z warsztatu mokrego dają 90% do całkowitej materii zawieszonej.

Ścieki z procesów warsztatu mokrego (moczenia, mizdrowania, odwłazania i wapniowania) oraz związanego z nimi płukania są zbierane w jeden strumień. Zawierają one substancje pochodzące ze skór: brud, krew, obornik (wysokie BZT i SS), nadmiar wapna (zależnie od procesu wapniowania) oraz siarczki, które mają wysoką zawartość soli i wysoką zasadowość.

Ścieki z odwapniania i wytrawiania zawierają siarczki, sole amonu, sole wapnia (zależnie od procesu odwapniania) oraz odznaczają się słabą zasadowością.

Tabela 3.8: Obciążenie zanieczyszczeniami z procesów garbarskich

<b>Solone skóry bydlęce (lub koźle)</b>											
Parametr	Zużycie wody	ChZT	BZT <sub>5</sub>	Materia zawieszona	Cr <sup>3+</sup>	S <sup>2-</sup>	TKN	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Tłuszcz	TDS
Ilość na tonę skór surowych	m <sup>3</sup>	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Warsztat mokry (od moczenia do wytrawiania)	7 - 25	120 - 160	40 - 60	70 - 120		2 - 9	9 - 14	120 - 150	5 - 20	5 - 8	200 - 300
Zabiegi garbarskie	1 - 3	10 - 20	3 - 7	5 - 10	2 - 5		0 - 1	20 - 60	30 - 50	1 - 2	60 - 120
Po garbowaniu	4 - 8	15 - 40	5 - 15	10 - 20	1 - 2		1 - 2	5 - 10	10 - 40	3 - 8	40 - 100
Wykończanie	0 - 1	0 - 10	0 - 4	0 - 5							
<b>RAZEM</b>	12 - 37	145 - 230	48 - 86	85 - 155	3 - 7	2 - 9	10 - 17	145 - 220	45 - 110	9 - 18	300 - 520
<b>Skóry owcze (mokre-solone)</b>											
Parametr	Woda	ChZT	BZT <sub>5</sub>	Materia zawieszona	Cr <sup>3+</sup>	S <sup>2-</sup>	TKN	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Tłuszcz	
Ilość na skórę	Litry	g	g	g	g	g	g	g	g	g	
Warsztat mokry	65 - 150	250 - 600	100 - 260	150 - 300		6 - 20	15 - 30	150 - 400	5 - 40		
Odtłuszczanie-garbowanie	30 - 100	50 - 300	20 - 100	15 - 30	8 - 12		4 - 10	40 - 200	30 - 50	40 - 150	
Po garbowaniu	15 - 35	30 - 100	15 - 35	10 - 20	1 - 3		2 - 4	20 - 40	10 - 20		
Wykończanie	0 - 10	0 - 5	0 - 2	0 - 2							
<b>RAZEM</b>	110 - 295	330 - 1005	135 - 397	175 - 352	9 - 15	6 - 20	21 - 44	210 - 640	45 - 110	40 - 150	
<b>Wełna na skórkach owczych</b>											
Parametr	Woda	ChZT	BZT <sub>5</sub>	Materia zawieszona	Cr <sup>3+</sup>	S <sup>2-</sup>	TKN	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Tłuszcz	TDS

Ilość na skórę	Litry	g	g	g	g	g	g	g	g	g	kg
Warsztat mokry	160 - 240	550 - 1100	150 - 1000	100			16	400			600
Zabiegi garbarskie	40 - 70	150 - 300	45 - 250	15	15		2	460		40 - 150	650
Zabiegi farbiarskie	75 - 100	80	25 - 50	80	5		3	50			270
Wykończanie											
<b>RAZEM</b>	275 - 410	780 - 1500	220 - 1300	195	20		21	910		40 - 150	1520
<i>Źródło:</i> [99. IUE 2006].											

Stężenie zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych z etapów procesu na mokro stanowi miarę efektywności środowiskowej samego procesu produkcji skóry, w dodawaniu chemikaliów technologicznych do produktu a nie do ścieków. Są to istotne dane zapewniające wspólny punkt odniesienia zarówno dla zakładów stosujących unieszkodliwienie na miejscu, jak i tych stosujących unieszkodliwienie poza zakładem.

Kilku autorów wygenerowało dane dotyczące wyników przewidywanych z etapów obróbki na mokro. IUE stworzyło dane ukazane w tabeli 3.8 na podstawie praktyk garbarskich na całym świecie. Dane te umożliwiają porównanie emisji potencjalnie powstających podczas przetwarzania materiałów z bydła i innych surowców. Nie rozróżniają one emisji, które potencjalnie powstaną podczas produkcji skóry z różnym przeznaczeniem.

Niższe dane liczbowe proponuje Frendrup [16, Frendrup 1999], zob. tabelę 3.9, oraz Ludvik [84, Ludvik J. 2000], zob. tabelę 3.10.

*Tabela 3.9: Obciążenie ściekami (przed unieszkodliwianiem) w przeliczeniu na tonę surowej skóry osiągnęte dzięki dobrym praktykom*

	Jednostka	Moczenie	Odwłasczanie	Odwapnianie/ wytrawianie	Piklowanie-garbowanie	Utrwalanie wybarwienia na mokro	Różne	Razem
Zużycie wody	(m <sup>3</sup> /t)	2	5	2,5	0,5	2	3	15
Całkowita zawartość substancji stałych	(kg/t)	35	70	20	80	30	10	245
Zawiesina	(kg/t)	10	19	6	7	7	1	50
BZT	(kg/t)	12	20	5	3	6	0	46
ChZT	(kg/t)	23	45	12	8	13	1	102
Azot całkowity oznaczony metodą Kjeldahla	(kg/t)	2	2,5	1,1	0,5	0,1	0	6,2
Azot amonowy	(kg/t)	0	0,3	0,2	0,1	0,1	0	0,7
Siarczki	(kg/t)		0,7	0,03				0,7
Chrom	(kg/t)				0,1	0,15		0,25
Chlor	(kg/t)	5	3	1	28	3	2	42
Siarczany	(kg/t)			2	16	4	1	23
Tłuszcz i olej	(kg/t)			5	1,5	2	0,1	8
<i>Źródło:</i> [16, Frendrup 1999]								

Tabela 3.10: Obciążenie ściekami (przed unieszkodliwianiem) w przeliczeniu na tonę surowej skóry osiągnięte dzięki dobrym praktykom

	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen	Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (5 dni)	Zawiesina	3+ Chrom jako Cr	2- Siarczek jako S	Azot całkowity oznaczony metodą Kjeldahla	Chlor jako Cl	Siarczan jako SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>Etapy obróbki</b>	<b>kg na tonę surowej skóry</b>							
Warsztat mokry (z moczenia do wytrawiania)	79 - 110	28 - 42	33 - 55	0	0,4 - 0,8	4,6 - 7,5	7 - 14	3 - 6
Garbowanie	7 - 11	2 - 4	1 - 2	0,05 - 0,1	0	0,1 - 0,2	20 - 35	10 - 22
Obróbka po garbowaniu (wykańczanie kąpielowe)	10 - 12	3 - 5	1 - 2	0,1 - 0,4	0	0,2 - 0,5	3 - 6	4 - 9
Razem	96 - 133	33 - 51	35 - 59	0,15 - 0,5	0,4 - 0,8	4,9 - 8,2	30 - 55	17 - 37

Źródło: [84, Ludvik J. 2000].

Dane zgromadzono z działających garbarni europejskich w roku 2008 i 2011, ukazanych w tabeli 3.11. W tych danych uwzględniono emisje z wszystkich etapów obróbki przeprowadzanych w poszczególnych instalacjach.

Tabela 3.11: Obciążenie ściekami z garbarni, przed unieszkodliwianiem

	Garbarnia skóry bydłowej, metody roślinne	Garbarnia skóry owczej, kuśnierz, zaczynający od skóry „wet blue”	Garbarnia skóry bydłowej, skóra na wierzchnią część butów	Garbarnia skóry bydłowej, tapicerstwo	Garbarnia skóry bydłowej, tapicerstwo ze świeżych skór	Garbarnia skóry bydłowej (70-75% solona i 25-30% świeża)	Garbarnia skóry świńskiej	Produkcja skóry typu „wet-blue” ze skóry łosia	Austria
Zużycie wody (m <sup>3</sup> /t)	40	7	15	15 - 23	13 - 14		85	10	15 - 20
COD (kg/t)	245	98			133	92 - 94 ( <sup>1</sup> )	740	465	90 - 100
BOD <sub>5</sub> (kg/t)	52		54,7				406	167	45 - 50
Zawiesina (kg/t)	49	13						290	
Chrom (kg/t)		0,6	0,6			4,5 - 4,7		2,4	
TKN (kg/t)	14,4		8,0		10	9,7 - 10		36,7	

Azot łącznie (kg/t)									5 - 10
Chlor (kg/t)	229				44	120 - 124			
Siarczany (kg/t)			27		10	55 - 57			
Siarczki (kg/t)			1,2					8,9	
Siarczyny (kg/t)	1,96		0,5					0,07	
<sup>(1)</sup> Próbka filtrowana									
Źródło: [90, Tanneries 2008] [156, Austria 2011].									

Po procesie piklowania i garbowania główne zanieczyszczenia w ściekach zależą od zastosowanych technik garbarskich. W przypadku garbowania chromem są to sole chromu i kwasy (wskaźnik pH zbliżony do 4). Garbowanie roślinne podnosi ChZT i potencjalnie również stężenie fenolu. Powszechne są różne kombinacje technik garbarskich. Ścieki powstają z piklowania, garbowania, odwadniania, wyżymania i obróbki po garbowaniu. W przypadku gdy przeprowadza się natłuszczanie, do ścieków trafiają dodatkowe substancje, i również zależą od stosowanych technik.

W tabeli 3.12 ukazano średni poziom stężenia wejściowego i wyjściowego w roku 2007 w przypadku niektórych oczyszczalni ścieków w Europie. Uwzględniono tu dane z dwóch typowych oczyszczalni we Włoszech, opisanych poniżej.

Typowa oczyszczalnia ścieków obsługiwana przez F.I.C. S.p.A. znajduje się w Arzignano we Włoszech. W zakładzie tym oczyszcza się dziennie 30 000 m<sup>3</sup> ścieków ze 160 garbarni i 150 innych rodzajów działalności przemysłowej oraz 10 000 m<sup>3</sup> ścieków komunalnych. Oczyszczalnia wytwarza 90 000 ton osadów rocznie o zawartości wody na poziomie 65%. Po unieszkodliwieniu osadów w prasie taśmowej i prasie płytowej osady są suszone w procesie obróbki cieplnej do zawartości wody rzędu 10%. Tak osuszone osady składowane są na wysypisku śmieci. Badane są alternatywne możliwości utylizacji (takie jak różne inne metody obróbki cieplnej, w tym gazyfikacja).

Cuoiodepur to kolejna oczyszczalnia w Santa Croce we Włoszech o przepustowości na poziomie 5 000 m<sup>3</sup> ścieków komunalnych dziennie, w tym ścieków ze 150 garbarni (5 000 m<sup>3</sup> dziennie). 95% garbarni odprowadzających ścieki do tej oczyszczalni stosuje garbowanie roślinne. Jest to nowoczesna oczyszczalnia, w całości zamknięta, powietrze odprowadzane jest poprzez płuczkę redukującą stężenie H<sub>2</sub>S do poziomu 0,4 ppm (włoska norma to 5 ppm). Generowane osady są suszone, tak by zawartość wody wynosiła 15-20% (około 30 000 ton rocznie na podstawie 85% masy suchej) w celu wykorzystania ich jako nawóz. W roku 2008 odnotowano ich wykorzystanie na potrzeby prac związanych z architekturą krajobrazu [90, Tanneries 2008].

Tabela 3.12: Stężenie wejściowe i wyjściowe w roku 2007 w przypadku oczyszczalni ścieków w Europie

Oczyszczalnia nr	Woda (m <sup>3</sup> /d)	ChZT (mg/l)	BZT <sub>5</sub> (mg/l)	SS (mg/l)	TKN (mg/l)	S <sup>2-</sup> (mg/l)	Cr <sup>3+</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)
<b>Oczyszczalnie ścieków z garbarni</b>									
1	Wpływające	1250	9800	4133		320		6,6	
	Wypływające	1250	567	13		23		0,21	
4	Wpływające	700	5425			425	184		1841
	Wypływające	700	251			120			770
<b>Typowe oczyszczalnie ścieków z garbarni</b>									
2	Wpływające	40 000	5189	2350	2410	459	47	87	2616
	Wypływające		93	< 5	11	8	<GW <sup>(1)</sup>	0,29	1577
3	Wpływające	10 000	12000 - 14 000	3500	5709		127	19	7091
	Wypływające		120 - 150	0 - 20	0 - 20		<GW	0	3000 - 4500
<sup>(1)</sup> GW = granica wykrywalności Źródło: [90, Tanneries 2008].									

W tabeli 3.13 przedstawiono dane dotyczące obciążenia ściekami powstającymi potencjalnie z procesu garbowania roślinnego [35, UBA 1997].

Tabela 3.13: Przykłady składu ładunku doptywającego z procesu garbowania roślinnego

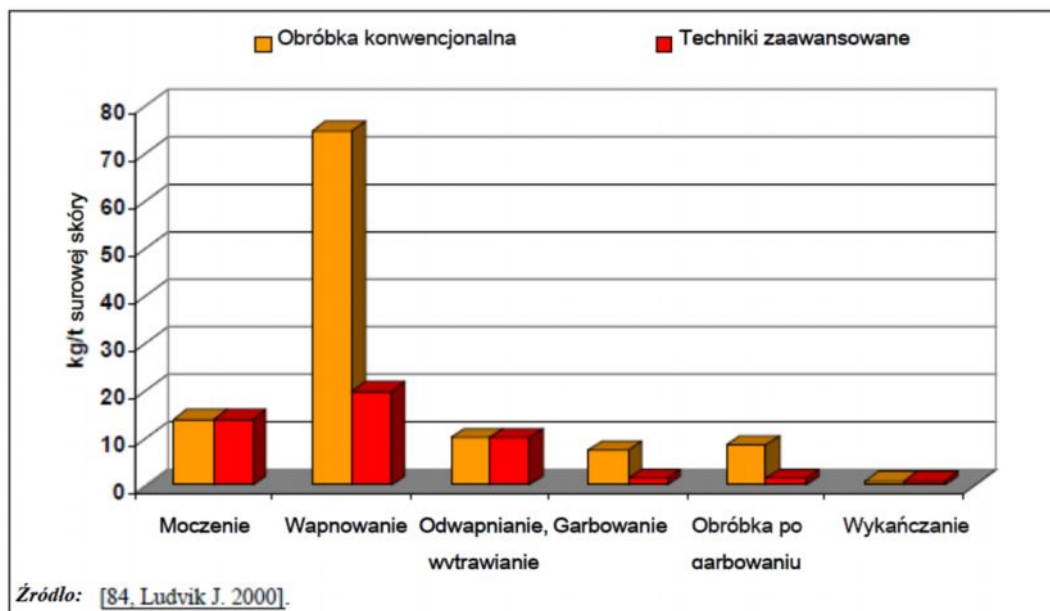
Wytwarzanie chemikaliów stosowanych do roślinnego garbowania skóry, skład i ilość ścieków						
Ścieki nr	Zastosowane chemikalia, składniki ścieków	A) skóra z krowy na paski i z sukna na cholewki (np. paski, torebki, walizki)		B) skóra na podeszwy		
		Proces	Przeptyw (m <sup>3</sup> /t)	Proces	Przeptyw w (m <sup>3</sup> /t)	ChZT (% ładunku)
1	Zasada, środki zwilżające, środki biobójcze, odchody zwierzęce, krew, rozpuszczalne białka, sól do zaprawiania, AOX	Moczenie wstępne	~ 15	Moczenie	6 – 8	~ 50%
2	Wapno, Na-siarczyny, Na-siarkowodór, pozostałości białka z włosów i skóry, tłuszcze, produkty rozkładu	(Moczenie) wapnowanie		Wapniowanie		
3	Siarczan amonu, szczawiany, CO <sub>2</sub> , cytryniany, enzymy, naskórek, pozostałości włosów i pigmentu, białka niekolagenowe, rozpuszczalna saletra wapniowa	Odwapnianie, wytrawianie, płukanie		Odwapnianie, wytrawianie		
4	Środki do garbowania roślinnego i syntetycznego (A: ok. 20% środka garbarskiego/wagi golicznej; B: c. 25-30% środka garbarskiego/wagi golicznej); włókna skóry, organiczne produkty rozkładu	Garbowanie w szybie ( <sup>1</sup> ) (usuwanie zawartości co 4-6 tygodni)	~ 8	Garbowanie w szybie (usuwanie zawartości co 2-6 tygodni)	~ 2	~ 50%
5		Ociekanie, płukanie, wyżymanie		Płukanie, wyżymanie		
6	Środki smarujące, emulgatory, włókna skóry	Natłuszczanie	1 – 2			



7	Środki do garbowania roślinnego i syntetycznego, barwniki, tłuszcze, emulgatory, włókna skóry	Dogarbowanie, farbowanie, smarowanie, płukanie, wyżymanie	~ 5			
<b>Globalnie</b>			☐ 15 – 30		☐ ~ 10	
<b>Wytwarzanie chemikaliów stosowanych do roślinnego garbowania skóry, skład i ilość ścieków</b>						
Ścieki nr	Zastosowane chemikalia, składniki ścieków		A) skóra z krowy na paski i z sukna na cholewki (np. paski, torebki, walizki)		B) skóra na podeszwy	
			Proces	Przepływ (m <sup>3</sup> /t)	Proces	Przepływ (m <sup>3</sup> /t)
	ChZT	kg/t mg/l	~ 150 5000 – 10000		COD ~ 100 kg/t 10 000 - 12 000 mg/l	
(1) Garbowanie w bębnie stosowane w produkcji dwoiny; tutaj objętość ścieków wynosi ~1 m <sup>3</sup> na tonę surowej skóry; ChZT do 10 000 mg/l; BZT <sub>5</sub> do 3000 mg/l.						

### 3.4.2.1 Materia zawieszona

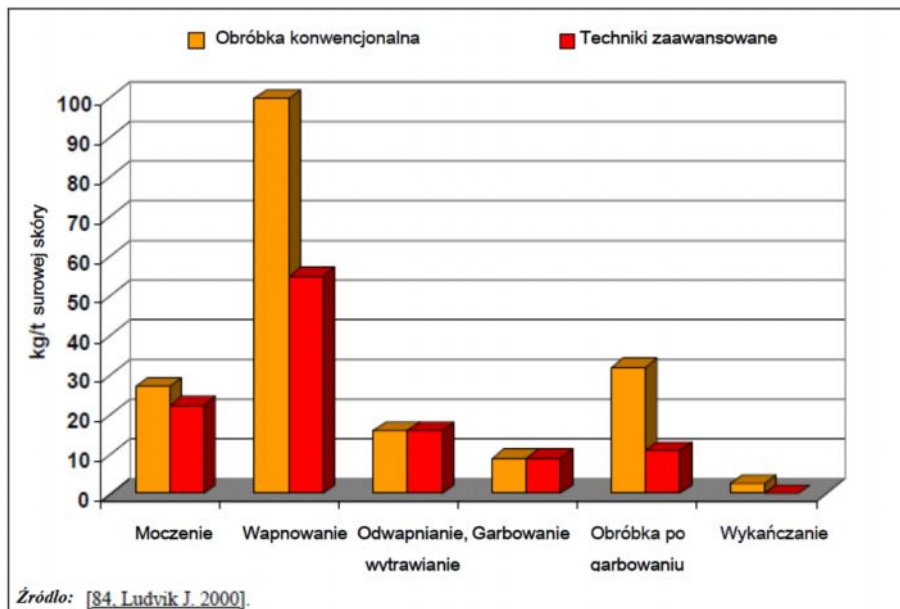
Jak ukazano w tabeli 3.11, głównym źródłem zawiesiny w ściekach z garbarni jest proces wapnowania.



Rysunek 3.11: Porównanie średniego obciążenia wynikającego z materii zawieszonej

### 3.4.2.2 ChZT

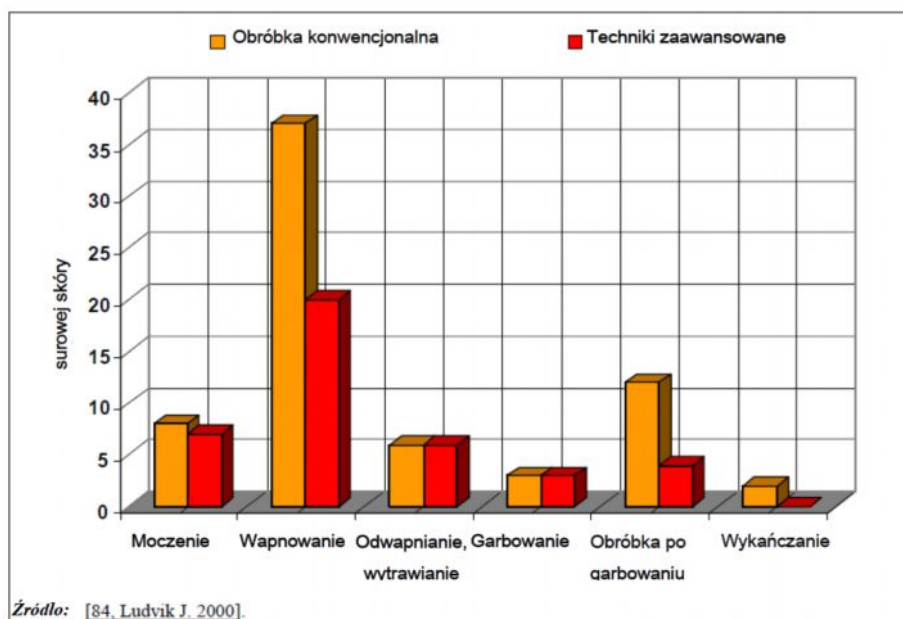
Jak ukazano w tabeli 3.12, głównym źródłem ChZT w ściekach z garbarni jest proces wapnowania. Około 50% ChZT pochodzi z tego źródła. Moczenie i procesy przeprowadzane po garbowaniu również stanowią istotne źródło.



Rysunek 3.12: Porównanie średniego obciążenia wynikającego z ChZT

### 3.4.2.3 BZT

Głównym źródłem BZT z garbarni jest proces wapnowania i około 50% BZT pochodzi z tego procesu. Moczenie i procesy przeprowadzane po garbowaniu również stanowią istotne źródło.



Rysunek 3.13: Porównanie średniego obciążenia wynikającego z BZT

### ***3.5 Produkty uboczne i odpady***

W pełni przetworzona skóra licowa odpowiada (w dużym przybliżeniu) 20% masy surowych skór wykorzystanych do jej produkcji. W praktyce proporcje bywają różne w zależności od rodzaju przetwarzanej skóry, źródła skór i stosowanych technik.

W niektórych garbarniach wytwarza się (i sprzedaje na rynku) produkty uboczne, takie jak skóry o gorszej specyfikacji. W przeszłości pozostałości z garbarni znajdowały liczne zastosowania, z których niektóre mogły przetrwać do dziś. W garbarniach wytwarzane są również odpady, dla których nie ma żadnego zastosowania i dla których należy ustalić procedurę utylizacji.

Dyrektywa 2008/98/WE i przepisy wykonawcze do niej zawierają definicje odpadów, w tym niektóre pozostałości z garbarni. Zastosowania przyjęte wobec tych pozostałości należy opisać jako recykling odpadów na potrzeby prawne.

Tabela 2.2 przedstawia kategorie odpadów z garbarni uwzględnione w europejskim wykazie odpadów.

W tabeli 3.14 wyszczególniono pozostałości z procesów jednostkowych oraz z procesów powiązanych. W kolumnie „dalsze przetwarzanie/utylizacja/recykling” wyszczególniono wszystkie dostępne możliwości bez względu na to, czy stanowią techniki stosowane w praktyce, BAT, czy też są to techniki nowe. Wariant wybrany przez garbarnię zależy w znacznej mierze od lokalnej dostępności zakładów zapewniających przetwarzanie lub utylizację.

Tabela 3.14: Pozostałości i odpady, ich recykling i utylizacja

Proces jednostkowy	Rodzaj odpadów	Zawartość	Dalsze przetwarzanie/utylizacja/recykling
<b>Cyplowanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fragmenty skór surowych (skrawki)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kolagen, włosy, tłuszcz, tkanka łączna, krew</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Produkcja kleju skórniego</li> <li>Pasza dla zwierząt <sup>(1)</sup></li> <li>Biogaz</li> <li>Obróbka cieplna</li> <li>Składowanie <sup>(1)</sup></li> </ul>
<b>Zaprawianie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kryształki soli</li> <li>Solanka</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>NaCl i ewentualne biocydy</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ponowne wykorzystanie (problemy z materiałem zakaźnym na soli)</li> <li>Składowanie <sup>(1)</sup></li> </ul>
<b>Mizdrowanie zielone</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Odzierki z mizdrowania zielonego</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tłuszcz, krew, skrawki mięsa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Produkcja kleju skórniego</li> <li>Odzyskiwanie tłuszczu</li> <li>Kompostowanie</li> <li>Biogaz</li> <li>Składowanie <sup>(1)</sup></li> </ul>
<b>Wapnowanie i odwłazanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Włosy/wełna</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Materiał bogaty w keratynę</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sprzedaż wełny</li> <li>Ponowne wykorzystanie jako materiał do wypełnień</li> <li>Produkcja lanoliny z wełny owczej</li> <li>Nawozy/rolnictwo/pasze dla zwierząt</li> <li>Kompostowanie</li> <li>Biogaz</li> <li>Składowanie <sup>(1)</sup></li> </ul>
<b>Mizdrowanie skór wapnowanych</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Odzierki</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tłuszcz, skrawki mięsa</li> <li>Środki chemiczne do wapnowania i odwłazania</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Produkcja kleju skórniego/hydrolizat białkowy żelatyny</li> <li>Odzyskiwanie tłuszczu (wyłącznie odzierki)</li> <li>Kompostowanie</li> <li>Biogaz</li> <li>Składowanie <sup>(1)</sup></li> </ul>

<b>Dwojenie skór wapnowanych</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dwoiny skór wapnowanych (po stronie mizdry)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kolagen plus środki chemiczne do wapnowania i odwłazania</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dwoiny można wygarbować, aby uzyskać skórę dwoinę</li> <li>• Produkcja kleju skórno/żelatyny</li> <li>• Hydrolizat białkowy</li> <li>• Osłonki kiełbas i inne produkty kolagenowe</li> </ul>
<b>Odtłuszczenie rozpuszczalnikami</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pozostałości z destylacji</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rozpuszczalniki organiczne i tłuszcz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recykling rozpuszczalników organicznych</li> <li>• Ponowne wykorzystywanie tłuszczów</li> <li>• Obróbka cieplna niechlorowcowanych odpadów organicznych zawierających rozpuszczalniki</li> <li>• Odzyskiwanie tłuszczu poprzez kraking z użyciem kwasów do ewentualnego wykorzystania w przemyśle kosmetycznym</li> <li>• Oczyszczanie ścieków o niskim pH</li> </ul>
<b>Odtłuszczenie na bazie wody</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pozostałości z oczyszczania ścieków</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Surfaktanty</li> <li>• Tłuszcz emulgowany i nieemulgowany</li> <li>• Pozostałości po garbowaniu wstępnym (np. aldehydowe)</li> </ul>	
<b>Garbowanie/do garbowanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brzeczki garbarskie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Skład chemiczny garbników - zob. część 3.3.5</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Odzyskiwanie chromu zawartego w brzeczkiach</li> </ul>
<b>Dwojenie skór garbowanych</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dwoiny garbowane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Skóra nierównej grubości bez lica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Skóra dwoina</li> <li>• Produkcja skóry materiałów włóknistych</li> <li>• Hydrolizat białkowy</li> <li>• Kompostowanie</li> <li>• Rolnictwo</li> <li>• Obróbka cieplna</li> <li>• Składowanie (<sup>1</sup>)</li> </ul>
<b>Struganie i cypłowanie końcowe</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Obcinki</li> <li>• Skrawki</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materia organiczna zawierająca garbniki</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produkcja skóry materiałów włóknistych</li> <li>• Hydrolizat białkowy</li> <li>• Kompostowanie</li> <li>• Rolnictwo</li> <li>• Obróbka cieplna</li> <li>• Składowanie (<sup>1</sup>)</li> </ul>
<b>Natłuszczenie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pozostałości środków chemicznych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Skład chemiczny środków chemicznych - zob. część 3.3.8</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utylizacja środków chemicznych zgodnie z ich charakterystyką</li> </ul>

<b>Barwienie</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Skład chemiczny środków chemicznych - zob. część 3.3.10</li> </ul>	
<b>Walcowanie/szlifowanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cząstki stałe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Materia organiczna o składzie zależnym od metody garbowania</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Składowanie <sup>(1)</sup></li> <li>Obróbka cieplna</li> <li>Wypełniacz do tworzyw sztucznych</li> </ul>
<b>Wykańczanie (apreturowanie)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pozostałości z wykańczania</li> <li>Osad z apretury (mgła itp.)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Skład chemiczny środków chemicznych - zob. część 3.3.11</li> <li>Rozpuszczalniki</li> <li>Metale ciężkie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Składowanie <sup>(1)</sup></li> <li>Obróbka cieplna</li> </ul>
<b>Cyplowanie (końcowe)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Skrawki z apreturą lub bez niej</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Skóra o składzie zależnym od metody garbowania i wykańczania</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Produkcja skóry materiałów włóknistych nielakierowanej</li> <li>Inne dalsze wykorzystywanie skrawków (patchwork, drobne artykuły skórzane itp.)</li> <li>Składowanie <sup>(1)</sup></li> <li>Obróbka cieplna</li> </ul>
<b>Oczyszczanie powietrza</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>W zależności od technik ograniczania emisji, aktywny węgiel, osady z płuczek, pył z filtrów itp.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>W zależności od strumienia spalin</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Odzyskiwanie związków organicznych (np. rozpuszczalników)</li> <li>Obróbka cieplna</li> <li>Składowanie <sup>(1)</sup></li> </ul>
<b>Oczyszczanie ścieków</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Osad z oczyszczania ścieków</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>W zależności od separacji strumieni ścieków</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zastosowanie w rolnictwie</li> <li>Kompostowanie</li> <li>Biogaz</li> <li>Składowanie <sup>(1)</sup></li> <li>Obróbka cieplna</li> </ul>
<b>Przetwarzanie odpadów</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pozostałości z przetwarzania odpadów na terenie zakładu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Skwarki z topienia, pozostałości z rozkładu beztlenowego lub tlenowego</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zastosowanie w rolnictwie</li> <li>Składowanie</li> <li>Obróbka cieplna</li> </ul>
<b>Pakowanie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Palety</li> <li>Papier</li> <li>Plastik</li> <li>Pojemniki po środkach chemicznych</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Recykling</li> <li>Składowanie <sup>(1)</sup></li> <li>Obróbka cieplna</li> </ul>

<b>Inne</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Pozostałości po środkach chemicznych</li><li>• Skrawki metalu i likwidowany sprzęt</li></ul>		<ul style="list-style-type: none"><li>• Recykling</li><li>• Składowanie <sup>(1)</sup></li><li>• Obróbka cieplna</li></ul>
<sup>(1)</sup> Zgodnie z obowiązującymi ograniczeniami prawnymi.			

Ponieważ frakcje odpadów mogą być separowane i łączone w różny sposób, w zależności od możliwości ponownego wykorzystania/recyklingu i utylizacji, występują różnice w danych liczbowych.

Poza zestawieniem wariantów przetwarzania odpadów przedstawionym w tabeli 3.14, recykling, ponowne wykorzystywanie i utylizację wszystkich frakcji odpadów omówiono szczegółowo w rozdziale 4.

Im bardziej surowe są wymogi oczyszczania ścieków (wartości graniczne emisji dla niektórych parametrów), tym większa ilość produkowanego osadu. Aby dane były porównywalne, należy podać zawartość materii suchej i efektywność usuwania.

Warianty przetwarzania odpadów o wysokiej zawartości materii organicznej obejmują separację substancji stałych, topienie, produkcję skóry materiałów włóknistych, produkcję pasz zwierzęcych, kompostowanie, produkcję odżywek do gleby i nawozów, rozkład beztlenowy, obróbkę cieplną i składowanie. W zależności jednak od szczególnych uwarunkowań lokalnych możliwe może być zastosowanie innych metod przetwarzania odpadów lub ich utylizacji. Niektóre metody przetwarzania odpadów lub recyklingu mogą nie być wykonalne ze względu na zanieczyszczenie lub jakość odpadów. Może to wynikać z zawartości środków chemicznych stosowanych w procesie i pestycydów lub z pochodzenia odpadów. Ponadto zasadność określonych metod utylizacji w znacznej mierze zależy od istniejącej infrastruktury i rynku dla odpadów i produktów ubocznych.

W tabeli 3.15 przedstawiono dane procentowe z różnych źródeł [17, UNEP 1991], [4, Andres 1997] [8, Higham 1994], [10, Rydin i Frendrup 1993] dotyczące poszczególnych frakcji odpadów w odniesieniu do ogólnej produkcji odpadów w przypadku solonych skór bydlęcych.

*Tabela 3.15: Proporcje pozostałości organicznych generowanych w trakcie produkcji skóry z solonych skór bydlęcych.*

Pozostałości	Średnia ilość pozostałości na jednostkę masy skór surowych
	kg/t
Skrawki skór surowych	20 - 50
Odzierki z mizdrowania skór wapnowanych	100 - 400
Dwoiny skór wapnowanych <sup>(1)</sup> i skrawki skór zwierząt futerkowych	100 - 200
Obcinki (zawierające chrom) <sup>(1)</sup>	200 - 300
Dwoiny (zawierające chrom) <sup>(1)</sup>	
Skrawki skór garbowanych (zawierające chrom)	
Pył ze szlifowania	2 - 10
Apretury	5
Osad z oczyszczania ścieków	400 - 500
Opakowania	15
<sup>(1)</sup> Ilość zależy od tego, czy dwojenie dotyczy skór wapnowanych, czy garbowanych.	

Pozostałe frakcje nieuwzględnione w tabeli 3.15 to sól, rozpuszczalniki organiczne, pozostałości po środkach chemicznych stosowanych w procesie i po środkach pomocniczych, tłuszcze z odtłuszczania,



osad z wykańczania, pozostałości z oczyszczania powietrza inne niż pył ze szlifowania, takie jak aktywne filtry węglowe i osad z płuczek, jak również pozostałości z przetwarzania odpadów.

### 3.5.1 Włosy i wełna

W zależności od stosowanych technik włosy się oddziela lub zrzuca wraz ze ściekami z warsztatu mokrego, co podwyższa ładunek ChZT ścieków i związaną z tym ilość osadu generowaną w trakcie oczyszczania ścieków. W przypadku oddzielania włosów można je wykorzystać na wiele sposobów (zob. tabela 3.14). W większości garbarni istnieje nadal system spalania włosów, w efekcie czego włosy są całkowicie rozpuszczone i zrucane do ścieków. Wełnę ze skór owczych sprzedaje się jako surowiec na potrzeby branży tekstylnej.

### 3.5.2 Skrawki/odzierki/dwoiny/obcinki/cząstki stałe

Pozostałości ze wstępnego cyplowania skór surowych to fragmenty skór surowych zawierające środki do zaprawy i ewentualne biocydy.

Skóry przed przetwarzaniem można posortować i cyplować. Skrawki mogą powstać również w trakcie mizdrowania, dwojenia czy zaokrąglania. Metody utylizacji skrawków przedstawiono w tabeli 3.14.

Skrawki z późniejszych etapów procesu, np. po garbowaniu czy z wykańczania, można ponownie wykorzystywać do produkcji skóry materiałów włóknistych (o ile nie jest lakierowana) [35, UBA 1997]. Skrawki, które nie są odzyskiwane ani wykorzystywane ponownie, stanowią odpady, dla których należy ustalić metodę utylizacji.

Dane liczbowe dotyczące ilości skrawków z surowych solonych skór bydlęcych wynoszą od 2% [10, Rydin i Frendrup 1993] do 5% [16, Frendrup 1999]. Po uwzględnieniu skrawków z dwojenia skór wapnowanych ilość tę szacuje się na około 12% [4, Andres 1997]. Należy podkreślić, że ilość wytworzonych skrawków w znacznej mierze zależy od rodzaju obróbki. Podczas gdy niektóre garbarnie nie generują skrawków w warsztacie mokrym, inne mogą generować aż do 10% skrawków. Około 10-40% masy skór surowych usuwa się jako odzierki mokre.

Średni skład odzierań wyliczony na podstawie danych uzyskanych z 6 niemieckich garbarni w latach 1994-2006 przedstawiono w tabeli 3.16.

Tabela 3.16: Skład odzierań

Parametr	Jednostka	Odzierki z mizdrowania zielonego	Odzierki z mizdrowania skór wapnowanych
Masa sucha	%	44 - 53	21 - 34
pH			11,7 - 12,9
Ekstrahowalny tłuszcz	%	25,6	6,5 - 23
Strata przy prażeniu ( <sup>1</sup> )	%	98 - 99	65 - 86
P ( <sup>1</sup> )	%	0,06	0,2 - 0,7
K ( <sup>1</sup> )	%	0,08	0,03 - 0,05
N ( <sup>1</sup> )	%		1,8
Ca ( <sup>1</sup> )	%	0,13	2,5 - 7,5
Mg ( <sup>1</sup> )	%	0,02	0,06 - 0,14
Siarka organiczna ( <sup>1</sup> )	%		0,73
S ( <sup>1</sup> )	%		1,5 - 1,7
AOX ( <sup>1</sup> )	mg/kg	4,2	57,3
Pb ( <sup>1</sup> )	mg/kg	n.w. - 0,4	n.w. - 8

Mn <sup>(1)</sup>	mg/kg		16
Cd <sup>(1)</sup>	mg/kg	n.w. – 0,04	n.w. – 0,16
Co <sup>(1)</sup>	mg/kg		n.w.
Cr <sup>(1)</sup>	mg/kg	n.w. – 9	3,1 - 34
Cu <sup>(1)</sup>	mg/kg	1,5 - 1,7	n.w. – 4,9
Ni <sup>(1)</sup>	mg/kg	n.w. – 0,4	n.w. – 9,7
Hg <sup>(1)</sup>	mg/kg	n.w.	n.w.
Zn <sup>(1)</sup>	mg/kg	4,6 - 23	21 - 58
As <sup>(1)</sup>	mg/kg		n.w.
Na <sup>(1)</sup>	g/kg		0,2 - 77,3
Wartość opałowa górna <sup>(1)</sup>	MJ/kg		25,611 - 26,500
Wartość opałowa dolna <sup>(1)</sup>	MJ/kg		24,700
Uwaga: n.w. = nie wykryto. ( <sup>1</sup> ) w odniesieniu do masy suchej. Źródło: [85, Hauber i Knodler 2008]			

Odzierki i dwoiny niegarbowane to materiały gnijące złożone z białek i tłuszczów. Ponadto zawierają środki chemiczne przeniesione ze wcześniejszych etapów procesu. Dlatego w zależności od kolejności procesu skład chemiczny tych frakcji odpadów może być różny. Na przykład odzierki skór wapnowanych zawierają środki chemiczne stosowane w procesach wapnowania i odwłazania, takie jak wapno czy siarczek. Ponadto pH tych odzierków wynosi około 12. Każdy strumień odpadów wymaga zatem określonych procedur przetwarzania z uwzględnieniem ryzyka związanego ze składem chemicznym tych odpadów.

Dwoiny mogą powstawać po wapnowaniu lub po garbowaniu. Strona mizdry dwojonej skóry, nazywana również dwoiną, może być wykorzystywana do wyrobu skóry bez lica.

Obcinki generowane podczas wyrównywania powierzchni skóry są drobniejsze, niż dwoiny. Dwoiny skóry garbowanej, obcinki i cząstki stałe z walcowania i szlifowania zawierają garbniki. Dalsze wykorzystywanie i przetwarzanie tych pozostałości zależy od ich składu chemicznego. W tabeli 3.17 przedstawiono niektóre informacje z Niemiec na temat składu i właściwości pozostałości ze skór garbowanych.

Tabela 3.17: Skład pozostałości ze skór garbowanych chromowo

Parametr	Jednostka	Obcinki skór garbowanych chromowo	Skrawki	Odpady ze skór wykończonych
Strata przy prażeniu	%	88 - 95 średnia 90	90 - 95 średnia 92	90 - 95
Masa sucha	%	30 - 50 średnia 47	30 - 60 średnia 50	
Całkowity węgiel organiczny (TOC)	%	32	30 - 40	
pH	%	3,5 – 4,0 średnia 3,7	3,5 – 4,0 średnia 3,7	
Ekstrahowalny	%	1,4	2 - 3	

tłuszcz				
Wartość opałowa	MJ/kg	11 - 20	11 - 20	
Całkowity Cr ( <sup>1</sup> )	mg/kg	15 000 – 39 000 średnia 30 000	10 000 - 35 000 średnia 30 000	20 000 - 35 000
As ( <sup>1</sup> )	mg/kg	0,7		n.w. – 0,7
Pb ( <sup>1</sup> )	mg/kg	14,5		8 - 14
Cd ( <sup>1</sup> )	mg/kg	<0,5		n.w. – 0,7
Hg ( <sup>1</sup> )	mg/kg	0,3		n.w. – 0,5
Uwaga: n.w. = nie wykryto. ( <sup>1</sup> ) w odniesieniu do masy suchej. Źródło: [85, Hauber i Knodler 2008].				

### 3.5.3 Osady po oczyszczaniu ścieków

Osady po oczyszczaniu ścieków mogą powstawać podczas oczyszczania odcieków z garbarni w zakładzie lub poza zakładem. Podczas omawiania danych dotyczących ilości takich powstających osadów należy uwzględnić obydwie te źródła.

Na ilość wytworzonych osadów bezpośredni wpływ mają wymogi określone dla odcieków ściekowych. Jakość powstałych osadów zależy od wybranego sposobu oczyszczania ścieków. Od tego wyboru zależne są wszelkie dalsze możliwości ich obróbki.

Typowy skład osadów po oczyszczeniu ścieków we włoskich garbarniach przedstawiono w tabeli 3.18. Dane te są pokazują odsetek osadów z oczyszczalni biologicznego przetwarzania ścieków, po odwodnieniu.

Tabela 3.18: Skład osadów ściekowych we Włoszech

Parametr	Min. %	Max. %
Zawartość wody	55	75
Materia organiczna	40	75
Materia nieorganiczna	25	60
Węgiel organiczny	21	38
Amon	0,1	1,6
Azot (organiczny)	1,3	7,0
Substancje ekstraktywne w obecności CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,06	0,4
Fosfor	0.01	0.06
Chrom(III)	0.8	5.0
Glin	0	5.0
Żelazo	0.6	12
Wapń	1.0	15
Siarka (całkowita)	0.7	7.0
Źródło: [37, Włochy 1998].		

Skład osadów po oczyszczaniu ścieków zawierających chrom w Niemczech przedstawiono w tabeli 3.19, zaś skład chemiczny eluatu w tabeli 3.20.

Dostępność możliwości unieszkodliwiania osadów się zmniejsza. Dostępność poszczególnych możliwości unieszkodliwiania różni się również znacznie w zależności od państwa członkowskiego.

*Tabela 3.19: Skład chemiczny osadów zawierających chrom w oryginalnej substancji w Niemczech*

Parametr w oryginalnej substancji	Jednostka	Chemiczno-fizyczne przetwarzanie strumienia segregowanego (wytrącanie)	Chemiczno-fizyczne przetwarzanie strumieni łączonych (wytrącanie)	Biologiczne wytrącanie strumieni segregowanych
Straty przy prażeniu	%	34 - 70 średnio 46	40 - 75	41 - 80 średnio 50
Całkowity węgiel organiczny Całkowity węgiel organiczny-bio (62 dni)	%	6,5 – 18,3 16,9	7 - 23 17,8	4,5 - 28 11,8
Całkowity węgiel	%	15,7 - 28 średnio 20,2	22 - 27 średnio 24,3	12,8 – 26,8 średnio 19,1
Ekstraktywne substancje lipofilne	%	0,1 – 7,2 średnio 3,0	4.1	1,4 – 6,8 średnio 4,7
Test fermentacyjny GB 21 (1)	NL/kg	28,4	161,9	26,0
Aktywność biologiczna AT4	mg/g	3,3		
Wartość opałowa	kJ/kg	3600 - 7100	9700	3200 - 11000 średnio 8750
Substancje rozpuszczalne	%	0,2 – 3,9 średnio 2,1		3,4
AOX (1)	mg/kg	25 - 85	15 - 25	30 - 290 średnio 120
Chrom całkowity (1)	mg/kg	6000 - 170000 średnio 100000	5000 - 20000 średnio 10000	5000 - 60 000 średnio 15 000
As (1)	mg/kg	NW – 0,9	1 - 42 średnio 25	0,8
Pb (1)	mg/kg	NW - 24 średnio 5,2	25 - 60	5 - 35 średnio 16
Cd (1)	mg/kg	NW – 0,1	NW – 0,3 średnio 0,2	NW – 0,3 średnio 0,2
Cu (1)	mg/kg	10 - 25 średnio 16	20 - 35	40 - 120 średnio 70
Ni (1)	mg/kg	5 - 25 średnio 15	35 - 50 średnio 41	5 - 25 średnio 13
Hg (1)	mg/kg	0,2 – 1,1 średnio 0,5	0,1 – 0,15	NW – 0,1
Zn (1)	mg/kg	100 - 200	90 - 200	100 - 250 średnio 170
Cyjanek I.f. (1)	mg/kg	<0,01	<0,01	<0,1
Al2O3 (%)	%	0,5 - 40	0,3 - 1	0,2 - 1
Fe2O3 (%)	%	0,4 - 10	10 - 15	0,5 - 5

CaO (%)	%	4 - 35 średnio 15	15 - 25 średnio 21	13 - 25 średnio 19
MgO (%)	%	3 - 27	1 - 3	0 - 5
Uwaga: NW = nie wykrywalne. ( <sup>1</sup> ) związane z materią suchą. Źródło: [ 85, Hauber i Knodler 2008 ].				

Tabela 3.20: Eluat osadów zawierających chrom z instalacji garbarni w Niemczech

Parametr w oryginalnej substancji	Jednostka	Chemiczno-fizyczne przetwarzanie strumienia segregowanego (wytrącanie)	Chemiczno-fizyczne przetwarzanie strumienia łączonego (wytrącanie)	Biologiczne wytrącanie strumieni segregowanych
pH	-	8 – 11,5	7,5 – 8,5	7,3 – 10,5
Przewodnictwo	μS/cm	1500 - 8000 średnio 4350	2000 - 5500	1500 - 8500 średnio 4000
Całkowity węgiel organiczny	mg/l	65 - 500 średnio 270	220	200 - 1000 średnio 500
Całkowite związki fenolowe	mg/l	NW – 3,5 średnio 1,1	4 - 5	0,01 – 1,5 średnio 0,3
Fluorek	mg/l	NW – 2,8 średnio 0,9		NW – 0,1
NH <sub>4</sub> -N	mg/l	0,3 - 70 średnio 24		
AOX	mg/l	0,02 – 0,9 średnio 0,25		0,01 – 0,19 średnio 0,08
Cr <sub>całkowity</sub>	mg/l	NW – 0,5 średnio 0,11	0.2	NW – 0,7 średnio 0,21
Cr(VI)	mg/l	NW – 0,45 średnio 0,06	NW – 0,05	NW – 0,05
Lotny cyjanek	mg/l	NW – 0,05 średnio 0,001	NW – 0,05	0,001 – 0,06
As	mg/l	NW – 0,002 średnio 0,0005	0,003	0,001 – 0,007 średnio 0,003
Pb	mg/l	NW – 0,08 średnio 0,01	NW	NW – 0,5 średnio 0,1
Cd	mg/l	NW NW	0,0001	NW – 0,002 0,001
Cu	mg/l	NW – 0,05 średnio 0,02	NW	NW – 0,01 średnio 0,005

<b>Ni</b>	mg/l	NW – 0,09 średnio 0,02	0,07	NW – 0,15 średnio 0,04
<b>Hg</b>	mg/l	NW – 0,00015 średnio 0,00004	NW – 0,001	NW – 0,001 średnio 0,0003
<b>Zn</b>	mg/l	NW – 0,08 średnio 0,02	NW	NW – 4,5 średnio 1,0
Uwaga: NW = nie wykrywalne. Źródło: [ 85, Hauber i Knodler 2008 ].				

Choć unieszkodliwianie zwykle pozostaje poza kontrolą operatora garbarni, koszt takiego unieszkodliwiania ma swój wpływ ekonomiczny. Kolejnym czynnikiem, który ma wpływ na działanie garbarni, jest możliwość wstępnego oczyszczenia ścieków, w celu ułatwienia ich unieszkodliwienia, na terenie garbarni. W skrajnych przypadkach mogą być wymagane zmiany w procesach mające na celu zmianę rodzaju lub ilości wytwarzanych odpadów.

### 3.5.3.1 Składowanie osadów

Składowanie osadów stało się trudne, częściowo też z powodu zmniejszającej się dostępności składowisk, ale głównie z powodu stosowania przepisów wdrażających dyrektywę w sprawie składowania odpadów (99/31/WE).

Państwa członkowskie mogą zdecydować o określeniu limitów zawartości całkowitego węgla organicznego odpadów przeznaczonych do unieszkodliwienia na składowisku. Przykładowo w Austrii określono ten limit na poziomie 5%, a w Niemczech w przedziale 1-6%. Bez wstępnego oczyszczenia osady z zakładów oczyszczania ścieków biologicznych nie spełniają tych wymogów.

Zakres dyrektywy w sprawie składowania odpadów obejmuje również podziemne przechowywanie odpadów w wyrobiskach. Państwa członkowskie mogą zezwalać na pewne wyjątki dla podziemnego przechowywania pewnych odpadów.

Zaletą unieszkodliwiania na składowisku osadów z zakładu oczyszczania ścieków pochodzących z garbarni jest to, że chrom pozostaje w formie wodorotlenku chromu(III), który właściwie się nie rozpuszcza. Nie odnotowano przekształcenia chromu(III) w chrom(IV) wewnątrz składowiska [85, Hauber i Knodler 2008].

### 3.5.3.2 Składowanie po wstępnym oczyszczeniu

Metodą oczyszczania wstępnego stosowaną w odniesieniu do osadów z zakładów oczyszczania ścieków w celu przygotowania ich do składowania jest fermentacja beztlenowa. Jej wykorzystanie w przypadku podobnych materiałów z garbarni powoduje jednak problemy. W warunkach beztlenowych niektóre gatunki bakterii przekształcają siarczany w siarczki. Powoduje to wytwarzanie się siarkowodoru. Konieczne jest wstępne oczyszczenie w celu usunięcia związków siarki przed przeprowadzeniem fermentacji beztlenowej osadów z warsztatu mokrego lub odcieków mieszanych. Sama fermentacja beztlenowa nie przyniesie dostatecznej redukcji umożliwiającej osiągnięcie limitu dla całkowitego węgla organicznego przeznaczonego do unieszkodliwienia na składowisku, zgodnie z wymogami wprowadzonymi w niektórych państwach członkowskich.

Kolejną metodą przygotowania odpadów do unieszkodliwienia na składowisku jest kompostowanie. W najprostszej formie polega ono na ułożeniu odpadów w cienkich pasach, aby przyspieszyć ich

rozpad tlenowy. W ten sposób osiąga się pewne zmniejszenie zawartości materii organicznej. Niektóre osady z garbarni nie są odpowiednie do tej metody z powodu wytwarzania się silnego zapachu.

Przetwarzanie mechaniczno-biologiczne jest metodą wstępnego oczyszczenia wymagającą bardziej rygorystycznych warunków. W niektórych zakładach w Niemczech takie oczyszczanie odpadów z garbarni jest możliwe. Odsetek osadów zawierających chrom musi zostać ograniczony do 5% materiałów wejściowych w odniesieniu do etapu biologicznego, a czas trwania takiego etapu należy wydłużyć o 10-20%. Aby zapobiec emisji amoniaku, wymaga się dozowania kwasów w ramach skruberów powietrza wylotowego [85, Hauber i Knodler 2008].

### **3.5.3.3 Zastosowanie osadów i produktów fermentacji beztlenowej w rolnictwie**

Chociaż w Europie (wprawdzie nie całej) powszechnie stosuje się osady do gruntu, coraz częściej podnoszą się głosy, aby ograniczyć takie sposoby wykorzystania osadów. Główne obawy dotyczą: zanieczyszczenia gleb chromem, pestycydami, patogenami lub innymi zanieczyszczeniami; wysycenie gleb składnikami odżywczymi; odległości od oczyszczalni ścieków do wystarczających użytków rolnych; lokalnej opozycja związanej z uciążliwymi problemami oraz problemu wizerunkowego. Wstępne przetwarzanie osadu może być niezbędna.

Przepisy wdrażające dyrektywę nr 1986/278/EWG określają limity dla stężenia licznych metali ciężkich w osadzie, ale nie dla chromu w żadnej postaci, oraz określają limity dla ilości metali ciężkich zawartych w osadzie, które można dodawać do gleby.

W Zjednoczonym Królestwie niektóre rodzaje odpadów poddane fermentacji beztlenowej są wykluczone z dalszej kontroli w ramach przepisów dotyczących odpadów, tak aby umożliwić ich wykorzystanie w rolnictwie i ogrodnictwie. Powyższe wykluczenie nie obejmuje w szczególności odpadów wymienionych w rozdziale 4 europejskiego wykazu odpadów. Z tego względu niektórzy operatorzy zakładów fermentacji beztlenowej mogą niechętnie przyjmować odpady z garbarni.

### **3.5.3.4 Termiczne przetwarzanie osadów**

Obecnie prowadzone są badania dotyczące spalania, gazyfikacji czy pirolizy osadów jako metod ich unieszkodliwiania przy jednoczesnym odzysku energii z odpadów (zob. również część 6.9.1).

Konieczne pozostaje nadal unieszkodliwienie popiołu z takich procesów jednak jest to o wiele łatwiejsze niż unieszkodliwianie nieprzetworzonych osadów.

W przypadku odpadów zawierających chrom, konieczne jest zastosowanie dwuetapowego procesu spalania gdzie komora wstępna musi mieć ograniczony dopływ powietrza, aby uniknąć utlenienia chromu (III) do chromu (VI) [126, Bowden W. 2003]. Przepisy wdrażające dyrektywę 2000/76/EWG w sprawie spalania odpadów (obecnie rozdział IV dyrektywy 2010/75/WE) wymagają aby temperatura gazów w komorze spalania wtórnego była utrzymywana na poziomie powyżej 1123 K (850°C) przez przynajmniej 2 sekundy, tak aby zagwarantować zniszczenie dioksyn i furanów. Zaleca się kompleksowe monitorowanie emisji. Koszty zapewnienia zgodności podnoszą próg opłacalności dla spalania.

### 3.5.4 Pozostałe frakcje odpadów

**Sól** może zostać ponownie wykorzystana w roztworach do zaprawiania i piklowania, o ile jest w wystarczającym stopniu wysterylizowana i czysta. W niektórych państwach członkowskich praktykuje się składowanie soli.

**Rozpuszczalniki organiczne** mogą być ponownie wykorzystane w ramach procesu do drobnych zastosowań takich jak na przykład czyszczenie; w szczególnych przypadkach rozpuszczalniki organiczne można odzyskiwać poprzez destylację do ponownego wykorzystania w ramach procesu lub do ponownego zastosowania zewnętrznego. Wreszcie (niechlorowcowane) rozpuszczalniki organiczne mogą być poddawane obróbce cieplnej.

**Pozostałości chemikaliów** i środków pomocniczych muszą być unieszkodliwiane ze względu na ryzyko jakie stanowią dla zdrowia człowieka i dla środowiska. Obróbka niektórych odpadów chemicznych musi się odbywać poza zakładem w specjalistycznych oczyszczalniach lub są one kierowane z powrotem do dostawców chemikaliów. Pozostałe odpady chemiczne można sklasyfikować jako odpady inne niż niebezpieczne i przeprowadzić ich unieszkodliwienie razem z pozostałymi odpadami innymi niż niebezpieczne.

**Pozostałości z odtłuszczenia** zawierają tłuszcze i (w zależności od wybranego procesu) rozpuszczalniki organiczne lub środki powierzchniowo czynne. Tłuszcz i rozpuszczalniki można odzyskać lub można pozostałości poddać obróbce cieplnej.

**Osady z wykańczania** mogą zawierać substancje niebezpieczne w zależności od zastosowanych preparatów wykończeniowych. Można je poddać oczyszczaniu fizykochemicznemu lub termicznemu lub może je unieszkodliwić jako odpady niebezpieczne.

**Filtry z węglem aktywnym** wykorzystywane do ograniczenia emisji do powietrza można wielokrotnie odzyskiwać, ich ostatecznie unieszkodliwienie odbywa się poprzez przetwarzanie termiczne lub składowanie. Pył ze skóry może być poddawany obróbce cieplnej lub może być unieszkodliwiany jako odpady. Aby ułatwić jego obróbkę pył przed unieszkodliwianiem można zagęścić. Osady z płuczek to odpady, dla których trzeba znaleźć odpowiednią metodę unieszkodliwiania.

**Materiały opakowaniowe** (pojemniki po chemikaliach, palety i plastik) są odsyłane do dostawcy, poddawane obróbce cieplnej lub składowane.

Tabela 3.21 przedstawia dane dotyczące różnych sposobów unieszkodliwiania pozostałych odpadów. W przypadku każdej frakcji odpadów zaznaczono podstawowy i wykonalny sposób unieszkodliwiania (porównaj Tabela 3.14).



Tabela 3.21: Sposoby przetwarzania i unieszkodliwiania różnych rodzajów odpadów w państwach członkowskich

Unieszkodliwienie	Sól	Rozpuszczalniki organiczne	Chemikalia	Tłuszcze z odtłuszczenia	Osady pigmentowe	Odpady z ograniczaniem zanieczyszczeń powietrza	Przetwarzanie odpadów	Materiał opakowaniowy
Ponowne wykorzystanie w ramach procesu	x	x						x
Ponowne wykorzystanie w rolnictwie							x	
Przetwarzanie fizykochemiczne	x			x		x <sup>(1)</sup>		
Obróbka cieplna		x	x				x	x
Inne formy ponownego wykorzystania/recycling		x	x	x <sup>(2)</sup>				x
Zwrot do dostawcy								x
Składowanie	x <sup>(3)</sup>	x <sup>(3)</sup>	x <sup>(3)</sup>	x <sup>(3)</sup>	x	x	x	x

<sup>(1)</sup> Odzyskiwanie aktywnego węgla.  
<sup>(2)</sup> Odzyskiwanie rozpuszczalników organicznych i tłuszczu.  
<sup>(3)</sup> W niektórych państwach członkowskich składowanie jest nadal możliwe.

### 3.6 Emisje do atmosfery

W przypadku emisji do atmosfery dane dostępne są dla LZO ogólnie (i często dotyczą jedynie zużycia rozpuszczalników organicznych i wykorzystują różne systemy monitorujące). Szczególną uwagę należy zwrócić na lotne węglowodory chlorowcoorganiczne, ponieważ niektóre z nich stanowią duże ryzyko dla środowiska. Stosowane są one przede wszystkim do odfłuszczenia skór owczych. Możliwe są technologie redukcji emisji, takie jak filtry węgla aktywnego, jednak ich zastosowanie nie należy do standardowych praktyk w garbarniach, a poza tym emisje niezorganizowane mogą stanowić większość całkowitych emisji. Zapachów nie da się określić pod względem ilości, jednak to właśnie z ich powodu często skarżą się sąsiedzi.

Emisje do miejsca pracy na ogół znajdują się poza zakresem niniejszego dokumentu referencyjnego. Wentylacja w miejscu pracy ze względów bezpieczeństwa może jednak prowadzić do ich uwolnienia do środowiska.

Do istotnych emisji zalicza się: siarczki z warsztatu mokrego i utylizacji odpadów, amoniak z warsztatu mokrego, procesy przeprowadzane w trakcie i po garbowaniu, dwutlenek siarki z procesów przeprowadzanych po garbowaniu, pyłu i cząstek, ze składowania i obróbki chemikaliów sypkich, z golenia na sucho, szlifowanie, bębny walujące i międlenie.

Emisje z procesów spalania na miejscu regulowane są przez ustawy wdrażające dyrektywę 2000/76/EWG w sprawie spalania odpadów (obecnie rozdział IV dyrektywy 2010/75/WE).

Opublikowano osobny dokument BREF dotyczący spalania [119, Komisja Europejska 2006].

Wiele państw członkowskich wdrożyło konkretne przepisy mające zastosowanie do wszystkich emisji do atmosfery na potrzeby ochrony środowiska oraz bezpośredniego otoczenia przed uciążliwymi zapachami i szkodliwymi substancjami. Dopuszczalne wartości emisji zazwyczaj ustalane są w przypadku amoniaku, siarkowodoru, lotnych związków organicznych (LZO), całkowitych cząstek stałych oraz w przypadku procesów spalania, tlenku węgla i tlenków azotu. Na szczeblu europejskim wykorzystanie i emisje LZO z powlekania skóry regulują przepisy wykonawcze do dyrektywy 1999/13/WE w sprawie emisji spowodowanej organicznych rozpuszczalników (aktualnie rozdział V dyrektywy 2010/75/WE).

Niektóre informacje ogólne na temat kontroli emisji z powlekania przy użyciu rozpuszczalników uwzględniono w dokumencie BREF pt. „Powierzchniowa obróbka z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych” [139, Komisja Europejska 2007]; nie ma tu informacji dotyczących powlekania skóry.

### 3.7 Energia

Zużycie energii w garbarniach zależy przede wszystkim od następujących czynników:

- metod produkcji i wydajności o rozmiarów wyposażenia,
- wieku i zaawansowania sterowania silników elektrycznych,
- ilości obróbki mechanicznej stosowanej do przenoszenia skór,
- stosowanych metod suszenia,
- straty energii cieplnej ze zbiorników procesowych i z budynków,
- wskaźnika wymiany powietrza spełniającego warunki bezpieczeństwa w miejscu pracy,
- rodzajów unieszkodliwiania odpadów na miejscu,
- rodzajów unieszkodliwiania odpadów i odzysku energii z odpadów na miejscu.

Utratę ciepła da się zmniejszyć dzięki termoizolacji, natomiast zwiększyć ją może niska temperatura zewnętrzna. Duża zawartość wilgoci w powietrzu może zwiększyć zużycie energii podczas suszenia. Dane dotyczące zużycia energii z jednej strefy klimatycznej mogą stanowić niedokładne wskazówki na temat tego, co można osiągnąć w innej strefie.

Wiek i wydajność sprzętu do spalania oraz instalacji kotłowej będzie decydować o udziale energii z paliwa udostępnianego jako energia cieplna w garbarni. Większy kocioł centralny może być bardziej wydajny, ale jeśli procesy są rozproszone w obrębie większego zakładu, strata ciepła z rurociągów może zniwelować zyski. Takie rozmyślenia nie ograniczają się do garbarni i uwzględnione są w pełniejszym zakresie w dokumencie BREF dotyczącym efektywności energetycznej (ENE) [109, Komisja Europejska 2008].

Tabela 3.22.: Zużycie energii cieplnej i elektrycznej

Energia pobrana	Zastosowanie	% zużycia ogółem
Energia cieplna	• suszenie	32 - 34
	• ciepła woda	32 - 34
	• ogrzewanie powierzchni	17 - 20
Energia elektryczna	• maszyny i zbiorniki technologiczne	9 - 12
	• sprężone powietrze	1.5 - 3
	• oświetlenie	1.5 - 3

Źródło: [3, Andres 1995] [16, Frendrup 1999].

W tabeli 3.22 podano informacje na temat zużycia energii w rozbiciu na rodzaj energii pobranej. W zależności od garbarni udział procentowy może się znacznie różnić. Na przykład obróbkę mechaniczną można przeprowadzić za pomocą wózka podnośnikowego napędzanego wewnętrznymi silnikami spalinowymi lub przenośnikami elektrycznymi. Z tego powodu całkowita pobrana energia przekazywana do procesu produkcji skóry to lepszy układ porównujący.

Dane koniecznie trzeba porównywać w odniesieniu do tych samych etapów procesu produkcji skóry. Najlepiej monitorować zużycie energii i przekazywać osobno dla każdego etapu technologicznego, a wiadomo, że niektóre z najbardziej efektywnych energetycznie garbarni tak właśnie robią.

W przypadku gdy dostępne są bardziej szczegółowe dane dotyczące zużycia energii, ważne jest, by porównania między garbarniami przeprowadzać przy użyciu takiej samej podstawy. Na przykład „unieszkodliwianie ścieków” może, ale nie musi obejmować unieszkodliwiania biologicznego, które może stanowić 50% całkowitego zużycia energii z unieszkodliwiania ścieków garbarskich.

### **3.8 Hałas i wibracje**

Niektóre procesy mechaniczne powodują problemy związane z hałasem. Odpowiednia konstrukcja i jej konserwacja powinny obniżyć hałas do akceptowalnego poziomu.

Potencjalne źródła hałasu słyszalnego na zewnątrz garbarni to:

- bębny i mieszadła,
- pompy wody i ścieków oraz odczynników obiegowych w płuczce,
- wentylatory do odprowadzania powietrza i napowietrzania,
- sprężarki powietrza,
- moduły do zamrażania, tworzenia lodu i chłodzenia (w tym te w zaparkowanych pojazdach dostawczych),
- panele budowlane, poruszane przez wibracje,
- moduły do produkcji energii na miejscu lub awaryjne agregaty elektryczne,
- dostawy sprężonego gazu.

### **3.9 Typowe emisje i zużycie z linii technologicznych**

W niniejszej części omówimy każdą z linii technologicznych wykorzystywanych w garbarni. Ogólny zarys przewidywanych poziomów emisji podano w tabeli 3.8. Informacje te mają charakter szacunkowy, a nie normatywny. W zależności od rodzaju stosowanych surowców i rodzajów wytwarzanych produktów mogą wystąpić pewne różnice. Poziom emisji w związku z wykorzystaniem technik do rozważenia w ustalaniu BAT podano w rozdziale 4.

#### **3.9.1 Cypłowanie**

Skóry można po odbiorze w garbarni poddać cypłowaniu. Z procesu tego powstają skrawki, które jako zwierzęce produkty uboczne trzeba zutylizować zgodnie z rozporządzeniem UE 1069/2009. W przypadku gdy skóry nie są zabezpieczone na potrzeby długookresowego przechowywania, skrawki gniją.

#### **3.9.2 Zaprawianie**

##### **Zużycie**

Skóry sprowadza się do garbarni od rzeźników, albo bezpośrednio, albo przez targi skóry, handlarzy skóry lub nawet inne garbarnie. Surowiec trzeba przetransportować z rzeźni do garbarni lub z rzeźni na targ skóry a następnie do garbarni. Na każdym etapie może zajść konieczność tymczasowego przechowywania.

Garbarnie magazynują skóry w celu optymalizacji wydajności i na potrzeby produkcji seryjnej. Dostępny jest szeroki wybór metod służących do zapobiegania rozkładowi skór podczas transportu, których nie można od razu poddać obróbce. Wybór zależy przede wszystkim od okresu przewidzianego na zabezpieczenie.

##### **Do długookresowych metod zabezpieczania zalicza się:**

- solenie,
- poddawanie działaniu solanki,
- suszenie,
- suszenie solą.

Te cztery metody zaprawiania są skuteczne przez maksymalnie 6 miesięcy bez uszczerbku dla jakości produkowanych skór.

Sól jest biostatem i działa jako czynnik hamujący rozwój i aktywność bakterii, redukując zawartość wilgoci w zapasach surowca. Stosowane są różne metody zaprawiania solą. Ogólnie rzecz biorąc, skóry się rozkłada, posypuje solą, a następnie układa warstwami i ściska. Jeśli skóry przechowuje się przez dłuższy okres, mogą one potrzebować ponownego procesu solenia. Jako alternatywę dla posypywania golicznie solą można je mieszać w roztworze solankowym. Na ogół odbywa się to w zbiornikach technologicznych takich jak bębny i kanały z przewodami.

Ilość soli (chlorku sodu) stosowanej podczas solenia zależy w dużej mierze od wymaganego czasu przechowywania, jednak zazwyczaj wynosi 15% wagi skóry poddawanej soleniu. Poddawanie

działaniu solanki to technika zabezpieczająca stosowana głównie w Stanach Zjednoczonych, a polega ona na namaczaniu skóry w roztworze soli.

W niektórych przypadkach do soli można dodać wybrane środki biobójcze, aby uniemożliwić rozwój bakterii tolerujących sól, mimo iż uważa się, że nie jest to popularne w Europie. Na rynku dostępnych jest kilka markowych środków biobójczych. Zalicza się do nich dimetylodwutiokarbaminian potasu (> 0,3 % wagi skóry do zaprawiania solanką), 1,4-dichlorobenzen, sześćfluorokrzemian sodu i czteroboran sodu. Jako środki zabezpieczające okazjonalnie stosowane są także bardziej znane środki biobójcze takie jak kwas borowy i pirosiarczyn sodu.

Skóra pochodząca z krajów o bardzo ciepłym klimacie mogła być suszona lub suszona solą. Skóra suszona lub suszona solą może zawierać insektycydy takie jak pyretrum i pemetryna, których dodaje się albo do surowca, albo do soli, aby od jadalnego substratu odstraszyć insekty zarówno podczas, jak i po procesie suszenia.

Suszenie w wentylowanych pomieszczeniach stosuje się przede wszystkim w przypadku skóry, jednak w niektórych krajach (Rosja, Afryka) skóra bydlęca zabezpieczana jest poprzez suszenie [37, Włochy 1998].

#### **Do krótkookresowych metod zabezpieczania zalicza się:**

- lód,
- przechowywanie w chłodniach,
- środki biobójcze.

Jedną z krótkookresowych metod zabezpieczania jest chłodzenie. Jeśli czas między oskórowaniem a obróbką w garbarni nie przekracza 5-8 dni, po odsączeniu krwi skórę można schłodzić do temperatury rzędu 2°C. Do tego celu można stosować pokruszony lód, wodę z lodem i przechowywanie w chłodni. Podczas transportu i w trakcie przechowywania procesu chłodzenia nie wolno przerywać. Dzięki tej technice obróbki świeżej skóry można uniknąć zastosowania soli. Niemniej jednak może ona okazać się niemożliwa do zastosowania, w przypadku gdy konieczny jest długi transport (maksymalnie 8-12 godzin w przypadku świeżych, nieschłodzonych skór; 5-8 dni w razie utrzymania procesu chłodzenia przy temp. na poziomie 2°C), w przypadku niektórych produktów końcowych oraz podczas obróbki skóry owczej lub cielęcej.

Ogólnie rzecz biorąc, podczas zabezpieczania surowej skóry bydlęcej w Europie nie stosuje się środków biobójczych. Do środków biobójczych stosowanych w przeszłości zalicza się PCP, DDT, HCH oraz inne substancje wyrządzające szkody w środowisku. W Europie stosowanie środków biobójczych jest zabronione. Niemniej jednak skóra importowana z Ameryki Południowej, Dalekiego Wschodu, Afryki i Indii nadal może być poddawana działaniu środków biobójczych, zabronionych już w UE. Ponadto ze względu na obróbkę zwierząt przy użyciu takich substancji przed ich ubojem skóra może zawierać śladowe ilości środków biobójczych.

Wybór metod zabezpieczania skóry w dużej mierze zależy od struktury rynku (stała dostawa z rzeźni, rynku skór) oraz geograficzne rozmieszczenie surowca.

## Emisje

Po realizacji kolejnych etapów we wspólnych ściekach można znaleźć substancje do określonych procesów, takie jak sól, środki biobójcze i pestycydy. Ze skóry solonej i poddanej działaniu solanki może powstać odciek zanieczyszczony błotem, bakteriami, krwią, solą itp. Z procesu zaprawiania może powstać sól wypadowa, którą trzeba zutylizować. Sól wypadowa powszechnie nie jest ponownie wykorzystywana, ponieważ zwiększałoby to ryzyko skażenia bakteriami tolerującymi sól.

### 3.9.3 Procesy w warsztacie mokrym

Seria procesów przeprowadzanych w warsztacie mokrym (lub w warsztacie wapnienia) przygotowuje skórę do garbowania. Substancje usuwane ze skóry oraz pozostałości po obróbce chemicznej powodują emisje z garbarni do wody. Zakres poziomów emisji podsumowano w tabeli 3.23 i 3.24.

Tabela 3.23.: Emisje do ścieków z obróbki suchej skóry koziej i owczej

Sucha skóra kozia i owcza	ChZT (kg/t)	S <sup>2-</sup> (kg/t)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (kg/t)	Cl- (kg/t)
Moczenie				60 - 200
Wapniowanie/odwłazanie	200 - 350	10 - 25		
Odwapnianie	15 - 30		6 - 12	
Źródło: [37, Włochy 1998]				

Tabela 3.24.: Emisje do ścieków z procesu w warsztacie mokrym, z produkcji skóry chromowej ze skóry bydlęcej

Skóra bydlęca	ChZT (kg/t)	S <sup>2-</sup> (kg/t)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (kg/t)	Cl- (kg/t)
Moczenie				60 - 200
Wapniowanie/odwłazanie	80 - 100	5 - 12		
Odwapnianie	8 - 10		5 - 10	
Źródło: [37, Włochy 1998]				

#### 3.9.3.1 Moczenie

##### Zużycie

Moczenie skóry odbywa się podczas obróbki pojemników wypełnionych wodą. Zużycie wody może wahać się między 200% (w przypadku bardzo czystych skór) do 3000% (w przypadku suszonych lub bardzo brudnych skór) wagi skóry w zależności od źródła surowca i stanu skażenia błotem i odchodami zwierzęcymi. Ze względu na charakter wełny w przypadku skóry owczej podczas obróbki na mokro na ogół potrzeba więcej wody. W większości garbarni moczenie powtarza się przynajmniej raz. Pierwsza kąpiel określana jest jako moczenie wstępne, natomiast druga kąpiel nazywana jest moczeniem głównym.

W niektórych przypadkach do kąpeli można dodawać środki biobójcze, aby usuwanie bakterii ograniczyć do skóry i zminimalizować wytwarzanie uciążliwych zapachów. Środków biobójczych dodaje się w szczególności w przypadku, gdy moczenie przeprowadza się przy podwyższonej temperaturze, w ilości około 0,1% wagi skóry. [50, Sharphouse 1983]



Ponadto, aby poprawić wydajność procesu moczenia, można dodać zasady, surfaktantów i enzymów. Czasem dodaje się też wodorotlenek sodu (0,2-2 g/l) lub maksymalnie 1 g/l podchlorynu sodu [10, Rydin i Frentrup 1993], mimo iż ta druga substancja powoduje problemy z AOX w ściekach. Ewentualnie można stosować też słabe kwasy takie jak kwas mrówkowy lub wodorosiarczyn sodu. Na ogół środków biobójczych, zasady, np. sody kaustycznej lub sody amoniakalnej, surfaktantów i enzymów dodaje się w ilościach mniejszych niż 1% wagi solonej skóry.

## Emisje

Zalewa (ług) z moczenia odprowadzana jest do oczyszczalni ścieków. Ścieki zawierają rozpuszczalne białka, takie jak albumina oraz bakterie proteolityczne i innego rodzaju. Zawiesinę taką jak błoto, odchody zwierzęce i krew wyplukiwaną ze skóry odprowadza się do zalewy (ługu) z moczenia, co powoduje wysoki poziom emisji ChZT do ścieków.

W przypadku gdy skórę zabezpieczono, ścieki zawierają większość soli i środków biobójczych, które znajdowały się na skórze. Zasolenie ługu z moczenia waha się w granicach od 11 200 do 23 600 mg/l (tak jak Cl). Ług z moczenia bardzo szybko przechodzi w stan gnicia, ponieważ zawiera duże ilości zanieczyszczeń i ma korzystny wskaźnik pH sprzyjający rozwojowi bakterii. BZT ługu z moczenia wynosi zazwyczaj od 1100 do 4930 mg na litr. Ilość emisji ługu z moczenia wyniesie od 250 do 400 litrów na 100 kg skóry poddanej garbowaniu. Obciążenie BZT na 100 kg skóry poddanej obróbce waha się między 0,41 a 2,48 kg.

Substancje dodawane do procesu moczenia w dużej mierze zawarte są w ługu z moczenia. Do substancji tych zaliczają się środki biobójcze, surfaktanty i rozpuszczalniki organiczne. Jako substancje organiczne mogą one mieć wpływ na ChZT i BZT, jednak te obszerne wskaźniki nie stanowią odpowiedniej miary ich oddziaływania na środowisko. Poziom bakteriocydów zastosowanych podczas moczenia można monitorować podczas obróbki za pomocą płytek zanurzeniowych (diplslide), które garbarzowi umożliwiają zoptymalizowanie stosowanej ilości, tym samym zmniejszając do minimum ilość ścieków i oszczędzając na kosztach chemikaliów. Związki organiczne zawierające związki chlorowcoorganiczne z moczenia (oraz barwienia i natłuszczania), jak i produkty reakcji podchlorynu z substancją organiczną mają wpływ na AOX.

W tabeli 3.25 ukazano zakres stężenia rodzajów zanieczyszczeń, które można znaleźć w ściekach z procesu moczenia. Rzeczywiste obciążenie i stężenie zanieczyszczeń różni się znacznie w zależności od garbarni i od zastosowanych surowców, obsługiwanego procesu oraz specyfikacji produktów.

Tabela 3.25: Obciążenie emisjami z konwencjonalnego procesu moczenia

Zanieczyszczenia w ściekach	Obecność	Obciążenie emisjami z konwencjonalnego procesu moczenia solonej skóry bydlęcej, w kg na tonę surowej skóry			
Całkowita zawartość substancji stałych	zawsze				160
Zawiesina	zawsze	15		15	15
ChZT	zawsze	40		30 - 50	27
BZT	zawsze	8 - 10		8 - 10	10
Chlor	często	200 + 50	60 - 200	200 + 50	85

Środki biobójcze	często				
Detergenty	często				
Enzymy	czasem				
Źródło: [10, Rydin i Frendrup 1993] [37, Włochy 1998] [56, Pearson i in. 1999] [16, Frendrup 1999]					

60% chlorków z garbarni pochodzi z soli wykorzystywanej do zaprawiania, a pozostała część bierze się z procesu piklowania i garbowania. Znaczenie przypisywane całkowitej emisji soli zależy od konkretnego środowiska w danym miejscu, to znaczy oczyszczalni ścieków lub rodzaju wód powierzchniowych, do których garbarnia lub oczyszczalnia ścieków odprowadza ścieki [8, Higham 1994], [10, Rydin i Frendrup 1993].

Inne potencjalne problemy to zapachy powstające w wyniku gnicia i emisji siarkowodoru i amoniaku [15, Hiszpania 1997].

### 3.9.3.2 Wapnowanie i odwłazanie

Oddziaływanie wapnowania i odwłazania skór na środowisko będzie różne w zależności od wykorzystywanego surowca. Są składniki, które w każdym razie trzeba usunąć ze skóry (włosy, tłuszcz, białka niekolagenowe, glikozaminoglikany itp.). Normalnie jako skórę można wykorzystać maksymalnie 240 kg substancji ze skóry z 1100 kg świeżej skóry lub 1000 kg solonej skóry (według wagi skóry zakupionej przez garbarnie). Pozostała część stanowi odpady lub produkty uboczne. Czynniki mające wpływ na konkretną ilość tych składników to gatunek i rasa zwierzęcia, długość sierści, zawartość tłuszczu i grubość skóry oraz jej czystość.

#### Zużycie

Odwłazanie i wapnowanie skóry na ogół odbywa się w tej samej kąpieli. Potrzeba do tego zasady i środków ostrzących do odcinania włosów. Do tego celu powszechnie stosuje się następujące chemikalia:

- siarczek sodu,
- wodorosiarczek sodu,
- wapno,
- surfaktanty,
- enzymy,
- aminy.

Najpopularniejsza mieszanka to 150-400% wody, 3-6% wapna gaszonego oraz 1-5% Na<sub>2</sub>S (lub dodatkowo NaHS). Zużycie wody, w tym do płukania po tym procesie, jest znaczące (niemalże jedna czwarta całkowitego zużycia w garbarni).

Inne garbarnie wykorzystują preparaty z tiolami, merkaptocjanami, aminami lub enzymami, aby zastąpić część lub całość siarczku sodu.

Jako środek „ostrzący” można zastosować także wodorotlenek sodu, węglan sodu i chlorek wapnia [50, Sharphouse 1983].

Stężenie chemikaliów różni się znacznie w zależności od rodzaju przetwarzanego surowca. Na przykład w przypadku małej skóry cielęcej do przeprowadzenia udanego procesu usuwania włosów

potrzebne będzie większe stężenie chemikaliów. W tabeli 3.26 przedstawiono możliwy zakres udziału procentowego (na podstawie wagi surowca) wody i chemikaliów wykorzystywanych podczas obróbki.

*Tabela 3.26: Zużycie wody i chemikaliów w obróbce*

Woda (w tym płukanie)	150-3000%
Wapno gaszone	3-6%
Siarczki	1-5%
Aminy	0,2-1%
Enzymy	0,5-1%
Źródło: [56, Pearson i in. 1999]	

Sprawozdania z Niemiec wskazują na poziom zużycia enzymów (w celu obniżenia zużycia siarczków) wynoszący około 0,1% enzymów + 0,1% NaOH, który jest już dodawany podczas moczenia (na podstawie wagi surowca).

### Emisje

W tabeli 3.27 i 3.28 ukazano emisje z konwencjonalnych procesów odwłazania/wapnowania w przypadku skóry bydłowej. Skóra owcza również jest poddawana odwłazaniu poprzez wyciąganie wełny ze skóry, jednak nie ma prawie żadnych danych dotyczących skóry owczej, wszystkie dane dotyczą skóry bydłowej, o ile nie stwierdzono inaczej.

*Tabela 3.27: Obciążenie ściekami z procesów odwłazania/wapnowania*

Typowe obciążenie ściekami na tonę surowej (moczonej) skóry: wapniowanie/odwłazanie			
Parametr	Jednostka	Technologia konwencjonalna Proces rozpuszczania włosów, przeprowadzany przy dużym udziale chemikaliów (5% wapna, 1,6% S <sub>2</sub> )	Przeciętny proces Proces rozpuszczania włosów z dobrą gospodarką chemikaliów (2% wapna, 0,8% S <sub>2</sub> )
Objętość wody	m <sup>3</sup>	12	9
Całkowita zawartość substancji stałych	kg	187	150
Zawiesina	kg	93	66
BZT <sub>5</sub>	kg	50	40
ChZT	kg	130	100
Azot całkowity oznaczony metodą Kjeldahla (TKN)	kg	5,8	5,8
Azot amonowy	kg	0,4	0,4
Siarczek (S <sup>-</sup> )	kg	8,5	5
Chlorek (Cl <sup>-</sup> )	kg	15	15
Tłuszcz i olej	kg	5	5
Źródło: [16, Frendrup 1999]			

Włochy przekazały średnie dane dotyczące różnych rodzajów skóry produkowanej ze skóry bydłowej i średnie dane dotyczące obróbki skóry koziej oraz w mniejszym stopniu skóry owczej.

Tabela 3.28: Obciążenie ściekami z konwencjonalnych procesów odwłazania/wapnowania

Surowiec	ChZT (kg/t)	S <sup>2-</sup> (kg/t)
Skóra bydlęca	80 - 100	5 - 12
Sucha skóra kozia i owcza	200 - 350	10 - 25
Źródło: [37, Włochy 1998]		

Ścieki z wapnowania i odwłazania cechują się wysokim stopniem zasadowości, wysoką zawartością siarczków i wysokim poziomem emisji ChZT i zawiesiny. Szacuje się, że ładunek zanieczyszczeń z procesu wapnowania stanowi ponad 50% zawiesiny ogólnej i ponad 70% obciążenia w odniesieniu do ChZT z warsztatu mokrego [10, Rydin i Frendrup 1993]. W sytuacji gdy podczas odwłazania stosowana jest technologia bezpieczna dla włosów, włosy na ogół oddziela się od ścieków, co powoduje powstanie odpadów stałych i w konsekwencji redukcję obciążenia ściekami. Jedna czwarta całości emisji azotu pochodzi z wapnowania i odwłazania [16, Frendrup 1999].

W przypadku gdy na potrzeby procesu odwłazania garbarnie stosują siarczki, ścieki trzeba ostrożnie poddać unieszkodliwianiu. Siarczki można odprowadzać do atmosfery z dowolnych ścieków zawierających siarczki (zużyty ług, ług po recyklingu, woda do płukania itp.), jak i skóra, jeśli wskaźnik pH spadnie poniżej 9, np. poprzez mieszanie ścieków zawierających siarczki ze ściekami kwaśnymi. Niski poziom emisji siarczków może wzrosnąć, nawet jeśli nie stosuje się żadnych środków zawierających siarczki, ponieważ niektóre produkty powstałe z rozkładu keratyny to siarczki alkilowe. W ściekach znajdują się tsole dodawane do procesu lub powstałe w wyniku rozkładu białek zawierających siarczki. Niektóre są bardzo lotne i tym samym mogą powodować problem dotyczący zapachów podczas oczyszczania ścieków i w ich przypadku mogą być konieczne działania mające na celu redukcję [14, Reemtsma 1994]. Jeśli roztwór siarczków jest zasadowy, nie jest wydzielany siarkowodór. Siarkowodór, bardzo toksyczny dla ludzi przy stosunkowo niskim stężeniu, wydziela się, jeśli roztwór ma odczyn neutralny lub kwaśny.

Mogą wystąpić dalsze emisje amoniaku do atmosfery. W przypadku wysokiego wskaźnika pH amoniak oddziela się od aminokwasów i jeśli wapnowanie jest zbyt intensywne, wytwarzany jest amoniak, ponieważ materia organiczna skóry ulega rozkładowi.

### 3.9.3.3 Papkowanie i odwłazanie skór owczych

#### Zużycie

Papka rozprowadzana po stronie wewnętrznej skóry owczej w preparacie do wyciągania wełny na ogół składa się z mieszanki wody, wapna i siarczku sodu lub wodorosiarczynu sodu. W niektórych przypadkach do papki można dodać wodorotlenek sodu. Podczas gdy wapno to preferowany środek rozcieńczający papkę, można skorzystać z szerokiego wachlarza rozwiązań alternatywnych, takich jak chemicznie zmodyfikowana skrobia, guma, glina naturalna i poliakrylany.

Niektóre garbarnie w Hiszpanii spryskują wewnętrzną stronę skóry papką niezawierającą wapna.

Po papkowaniu skórę zostawia się na kilka godzin, aby papka wsiąkła w skórę oraz by zaszła reakcja z korzeniami włosów. Następnie ze skóry wyciąga się wełnę, albo ręcznie, albo metodami mechanicznymi. Potem wełna jest suszona i sprzedawana. Odwłoszona skóra poddawana jest wapnowaniu analogicznie do procesu wapnowania, przy czym różnica polega na tym, że wapno i

siarczki przenoszone są do odwłoszonej skóry, dzięki czemu do dalszego wapnowania potrzeba mniej dodatków chemicznych. Powszechną praktyką jest recykling zużytego łuğu z tego procesu.

### **Emisje**

Ogólnie rzecz biorąc papka będzie zawarta w skórze i będzie przenoszona do etapu wapnowania i nie powstaje żadna papka, lub w minimalnej ilości, którą trzeba zutylizować. Po odwłoszaniu część wełny można wyrzucić, w przypadku gdy uznana zostanie za wełnę niskiej jakości lub zanieczyszczoną papką.

### **3.9.3.4. Przetwarzanie wełny**

Wełna na ogół jest płukana, zanim trafi do gręplowania i suszenia w tunelu suszącego. Po suszeniu wełna jest balowana i sprzedawana operatorom maszyn do wyciągania wełny.

### **Emisje**

Ścieki z etapów związanych z płukaniem wełny odprowadzane są do kanałów ściekowych, a zawierają one błoto, łój i siarczki. Na tym etapie istnieje prawdopodobieństwo emisji pewnej ilości siarkowodoru.

Do suszenia wełny potrzebna jest energia, aby zmniejszyć zawartość wilgoci w wełnie. Proces ten może powodować powstawanie emisji zapachów.

### **3.9.3.5 Mizdrowanie**

Mizdrowanie można przeprowadzać w kilku etapach procesu. Do różnych działań wchodzących w zakres mizdrowania zalicza się:

- mizdrowanie „zielone” (skóry surowe, świeże i schłodzone),
- mizdrowanie „zielone” (skóry namoczone, solone),
- mizdrowanie wapnem,
- mizdrowanie skóry piklowanej.

Mizdrowanie to proces mechaniczny, na który składa się wycinanie z wewnętrznej strony skóry tkanki innej niż skóra. Jeśli mizdrowania nie przeprowadzono wcześniej w rzeźni, można się tym zająć przed lub bezpośrednio po wapnowaniu. Zazwyczaj praktykuje się mizdrowanie po wapnowaniu, ponieważ skórę łatwiej mizdrować i dzielić, gdy jest spuchnięta.

W przypadku gdy stosowane są świeże skóry, mizdrowanie „zielone” odbywa się przed moczeniem. W przypadku gdy stosowane są skóry solone, mizdrowanie „zielone” odbywa się po moczeniu. Mizdrowanie wapnem przeprowadza się po wapnowaniu. Skóry owcze można mizdrować także po piklowaniu. Skóry owcze na ogół mizdruje się w dwóch etapach podczas całego procesu, natomiast skóry zazwyczaj mizdruje się tylko raz.

Na potrzeby mizdrowania skóry nie stosuje się żadnych chemikaliów poza trocinami, które można wykorzystać do lepszego uchwycenia śliskich skór. W maszynach do mizdrowania na ogół wykorzystuje się wodę do sputkiwania odpadów z mizdrowania.

## **Emisje**

Okolo 10-40% wagi skóry usuwa się z nich w postaci mokrych odpadów z mizdrowania. Z mizdrowania piklowanych skór i mizdrowania „zielonego” na ogół powstaje najmniej odpadów, natomiast z mizdrowania wapnem najwięcej.

W zależności od stanu mizdrowanych skór odpady z mizdrowania mogą być gnijące lub podlegać ustawowej kontroli na podstawie rozporządzenia o produktach ubocznych pochodzenia zwierzęcego. Czynniki te decydują o możliwych sposobach utylizacji odpadów z mizdrowania. Sposób utylizacji odpadów z mizdrowania zależy także od możliwości lokalnych zakładów unieszkodliwiania odpadów. W niektórych państwach członkowskich odpady z mizdrowania można po unieszkodliwianiu, takim jak rozkład lub kompostowanie, normalnie składować na wysypisku śmieci. Często odpady z mizdrowania sprzedaje się do produkcji np. kleju do skóry lub do celów odzysku tłuszczu. Tradycyjnym rynkiem zbytu jest przetwarzanie w zakładach utylizacji zwłok zwierzęcych.

### **3.9.3.6 Dwojenie**

#### **Zużycie**

Dwojenie można przeprowadzać najczęściej na bazie następujących substratów:

- golizna wapnowana,
- golizna piklowana ze skóry owczej,
- skóra garbowana,
- skóra typu „crust”.

W zależności od tego, gdzie odbywa się dwojenie, zastosowanie chemikaliów i wody w późniejszych procesach będzie zredukowane, ponieważ obróbka obejmuje jedynie wymaganą część. Dlatego też im wcześniej przeprowadzi się dwojenie, tym mniej chemikaliów i mniej wody się zużyje do obróbki skóry. Niemniej jednak ze względów technicznych lub ze względu na specyfikacje produktu końcowego garbarnie nie zawsze przeprowadzają dwojenie podczas etapu wapnowania.

Po zakończeniu dwojenia skór owczych w stanie piklowanym do produkcji irchy na ostrze do dwojenia nakłada się roztwór surfaktantów, aby poprawić uchwyt śliskiej skóry oraz aby ograniczyć gromadzenie się tłuszczu na ostrzu.

#### **Emisje**

Z dwojenia powstaje dwoina licowa i dwoina mizdrowa. Jeśli dwoina mizdrowa jest wystarczająco gruba, można ją przetworzyć na poszczególne rodzaje skóry, takie jak zamsz. W zależności od grubości dwoiny i ostatecznego przeznaczenia dwoiny czasem dwoinę mizdrową ponownie poddaje się dwojeniu. Dwoinę (mizdrową) uzyskaną z dwojenia wapnem, która jest zbyt cienka, by wyprodukować z niej skórę, można sprzedać na żelatynę, klej lub na osłonki wędlin. Dwoinę uzyskaną z dwojenia garbowanego, która jest zbyt cienka, aby wyprodukować z niej skórę, można sprzedać producentom tektury szewskiej lub wyrzucić jako odpady.

Podczas dwojenia wapnem powstaje strumień ścieków zawierających mączkę drzewną (lub ewentualnie chemikalia stosowane w celu ułatwienia uchwytu) oraz inne chemikalia do odwłazania i wapnowania.

Dwoina mizdrowa ze skóry owczej nazywana jest irczą, a dwoina licowa to miękka skóra owcza na wyroby galanteryjne. Miękką skórę owczą na wyroby galanteryjne można sprzedać do przetwórstwa jako materiał do celów introligatorskich. Podczas dwojenia stosuje się mydlaną wodę, co prowadzi do powstania strumienia kwaśnych ścieków zawierających surfaktanty.

### **3.9.3.7 Odwapnianie i wytrawianie**

#### **Zużycie**

Aby obniżyć zasadowość i usunąć z wapnowanych skór wapń, wykorzystuje się połączenie płukania i środków odwapniających. Ogólnie rzecz biorąc, wapń znajdujący się na powierzchni skóry można usunąć przez płukanie. Dodawanie soli odwapniających, takich jak chlorek amonowy i siarczan amonowy oraz organicznych soli amonowych może w jeszcze większym stopniu obniżyć odczyn pH [27, BASF 1997] [27, BASF 1997]. Dodawana ilość wynosi około 2-3% wagi surowej skóry [15, Hiszpania 1997], [16, Frendrup 1999], jednak odnotowywano także stosowanie ilości rzędu 2,5-4% [56, Pearson i in. 1999].

Do kąpeli jako całkowity lub częściowy substytut soli amonowych można też dodać dwutlenek węgla. Ilość CO<sub>2</sub> kształtuje się na poziomie od 1 do 2,2%, [16, Frendrup 1999], natomiast w Finlandii odnotowano zużycie dwutlenku węgla na poziomie 0,75-1,5% (w stosunku do wagi) [48, Kustula, V i in.. 1998]. W przypadku gdy skóry są przetwarzane, odwapnianie za pomocą CO<sub>2</sub> osiąga swoje granice i dodaje się związki amoniaku lub organiczne bądź nieorganiczne substancje pomocnicze (np. kwas borowy), aby przyspieszyć proces odwapniania [16, Frendrup 1999].

W przypadku obu rodzajów procesu potrzeba wody na poziomie około 200% wagi surowej skóry. Inne alternatywne środki odwapniające, które można stosować osobno lub w połączeniu z tradycyjnymi solami odwapniającymi, to kwasy organiczne i wodorosiarczyn sodu. Pomocnicze surfaktanty dodaje się na poziomie 0,2% wagi surowej skóry [15, Hiszpania 1997].

Enzymy do wytrawiania sprzedawane do celów garbarskich zawierają jedynie 1-5% enzymów trzustkowych lub bakteryjnych (składnik aktywny). Do pozostałych 95-99% składników wytrawiających zalicza się nośniki obojętne (mączka drzewna, kaolin) i sole (w większości przypadków chlorek amonu) [56, Pearson i in. 1999].

#### **Emisje**

Jeśli wskaźnik pH jest wystarczająco niski, siarczki przenoszone ze skórą z procesu wapnowania powodują uwolnienie się w bębnie siarkowodoru. Ma to miejsce w przypadku odwapniania za pomocą CO<sub>2</sub> (i piklowania).

W przypadku stosowania do odwapniania soli amonowych amoniak wchodzi w reakcję z roztworów zasadowych (ługu), tworząc amoniak w stanie gazowym, który jest uwalniany do atmosfery. Konieczna jest dobra wentylacja.

Ponadto sole amonowe w dużej mierze przyczyniają się do uwalniania łańcucha NH<sub>4</sub>-N [16, Frendrup 1999]. Redukcja tych emisji może być konieczna, aby zmieścić się w limitach emisji azotu. Limity emisji azotu można osiągnąć poprzez obniżenie zużycia amoniaku w całym procesie lub zastosowanie rozwiązań stosowanych na końcu łańcucha zanieczyszczeń, takich jak nityfikacja/denitryfikacja oczyszczalni ścieków.

W przypadku gdy dwutlenek węgla (CO<sub>2</sub>) wykorzystuje się jako środek odwapniający, aby w całości lub częściowo zastąpić amoniak, redukcja amoniaku w ściekach jest znacząca (zob. tabelę 3.29).

Porównanie poziomów emisji z odwapniania i wytrawiania za pomocą soli amonowych lub dwutlenku węgla przedstawiono w tabeli 3.29.

*Tabela 3.29: Emisje do ścieków z odwapniania i wytrawiania*

<b>Emisje do ścieków z odwapniania i wytrawiania w kg na tonę surowej skóry</b>	<b>sole amonowe</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
BZT	3 <sup>(1)</sup>	3 <sup>(1)</sup>
ChZT	6 <sup>(1)</sup>	6 <sup>(1)</sup>
całkowita zawartość substancji stałych	45 <sup>(2)</sup>	30 <sup>(1)</sup>
TKN	5 <sup>(1)</sup>	1,5 <sup>(1)</sup>
NH <sub>4</sub> -N	4,1 <sup>(1)</sup>	0,1 <sup>(1)</sup> – 0,2 <sup>(2)</sup>
<sup>(1)</sup> Rydin i Frendrup, 1993. <sup>(2)</sup> Frendrup, 1999. Źródło: [10, Rydin i Frendrup 1993] [16, Frendrup 1999].		

### 3.9.4 Procesy w garbarni właściwej

#### 3.9.4.1 Piklowanie

##### Zużycie

Skóry poddawane są piklowaniu w soli i kwasie, aby przygotować je do procesu garbowania. Mieszanka kwasów dodawana do roztworu do piklowania zależy od rodzaju garbowania i pożądanych właściwości garbowanej skóry. Najpowszechniej stosowane kwasy w roku 2008 to kwas siarkowy i kwas mrówkowy. Do pozostałych rodzajów kwasów, które można wykorzystać, zalicza się kwas solny, kwas borowy i inne słabe kwasy organiczne, np. kwas octowy, kwas mlekowy.

Zazwyczaj kwasy dodawano w ilości 0,5-3% wagi surowca. Sól kuchenną stosuje się w stężeniu od 6% (w przypadku skóry bydlęcej) do 14% (głównie golizny ze skóry piklowanej). Inne dostępne sole to siarczan sodowy i chlorek potasu.

W przypadku gdy golizna ze skóry owczej ma być poddana garbowaniu roślinnemu, najpierw odwraca się proces piklowania, albo za pomocą octanu sodu, albo wodorowęglanu sodu.

Ponieważ skóra piklowana często przechowywana jest przez długi okres czasu, czasem ponad rok, do kąpieli do piklowania trzeba dodawać środki grzybobójcze [29, Renner 1995], [17, UNEP 1991]. Na rynku dostępne są różne komercyjne środki grzybobójcze, np. TCMTB, tiobenzotiazol i p-chlorometakrezol. Środki grzybobójcze zazwyczaj stosuje się w małych ilościach, do 0,2% wagi



golizny. Zastosowanie pewnych środków grzybobójczych będzie ograniczone ze względu na wdrożenie dyrektywy 98/8/WE z 2010 r. Substancje aktywne, które można stosować w przemyśle skórzanym, zostaną określone w załączniku I do dyrektywy.

## **Emisje**

Ścieki z piklowania mają odczyn kwaśny (pH wynosi raptem 2) i mają bardzo duże stężenie soli. Ług z piklowania jest drugi po ługu z moczenia, jeśli chodzi o źródło zasolenia w ściekach garbarskich.

Wiele garbarni nie odprowadza kąpeli do piklowania i wykorzystuje ją do dalszego procesu garbowania. W takim wypadku emisje z piklowania będą zawarte w kąpeli do garbowania.

W przypadku gdy siarczków nie udało się w całości usunąć podczas odwapniania, ich pozostałości mogą trafić do atmosfery jako emisje. Dodawanie nadtlenu wodoru lub dwusiarczynu sodu do kąpeli może zapobiec tym emisjom.

### **3.9.4.2 Odtłuszczenie**

#### **Zużycie i emisje**

Skóry bydlęce nie są odtłuszczane w oddzielnym procesie. Jeżeli jest to konieczne, odtłuszczenie skór bydlęcych może odbywać się podczas moczenia i wapniowania surfaktantami. Zazwyczaj odtłuszczeniu poddaje się tylko skóry owcze i świńskie.

Trzema powszechnie przyjętymi metodami odtłuszczenia są [24, AIIICA 1988] [37, Włochy 1998].

- odtłuszczenie w medium wodnym z rozpuszczalnikiem organicznym i surfaktantem niejonowym
- odtłuszczenie w medium wodnym z surfaktantem niejonowym
- odtłuszczenie w medium z rozpuszczalnikiem organicznym.

#### **1. Odtłuszczenie w medium wodnym z rozpuszczalnikiem organicznym i surfaktantem**

Jest to tradycyjna metoda odtłuszczenia owczych skór, z których usunięto wełnę, w ramach której stosuje się naftę lub benzynę lakierniczą jako rozpuszczalnik naturalnego tłuszczu. Polega ona na dodaniu rozpuszczalnika, który jest już zmieszany z niewielką ilością niejonowego surfaktantu. Surfaktant jest potrzebny do emulgowania rozpuszczalnika. Po rozpuszczeniu tłuszczu, mieszaninę tłuszczu i rozpuszczalnika emulguje się z niejonowym surfaktantem, aby usunąć tłuszcz ze skóry do kąpeli. Następnie, dokonuje się kilkukrotnego płukania z solanką (około 5 stopni Baumego) i niewielką ilością niejonowego surfaktantu. Nie trzeba stosować słonej wody do płukania (4 - 5% roztwór chlorku sodu) jeżeli skóra została wcześniej zneutralizowana. Ilość nafty/benzyny lakierniczej wykorzystywana w tym procesie może wynosić nawet 20% wagi wapna.

Powyższy system jest dość zanieczyszczający z punktu widzenia ścieków, ponieważ ponad 60% nafty nadaje się do recyklingu w procesie destylacji, a dodane ChZT i toksyczność w ściekach są w konsekwencji bardzo wysokie. Ścieki zawierają usunięty tłuszcz oraz naftę i niejonowe surfaktanty. Inną istotną wadą jest ryzyko wynikające z obecności palnych rozpuszczalników w kanalizacji. Uptyw 20-40% wykorzystanego rozpuszczalnika do kanalizacji i do oczyszczalni ścieków jest spowodowany

głównie wielokrotnym płukaniem po głównej kąpeli odtłuszczającej, w ramach którego odzysk nie jest możliwy ze względu na stosunkowo niską zawartość rozpuszczalników.

## **2. Odtłuszczanie w medium wodnym z surfaktantem niejonowym**

Przy zastosowaniu tej techniki, naturalny tłuszcz ze skór owczych, z których usunięto wełnę, emulguje się bezpośrednio w wodzie za pomocą niejonowego surfaktantu. Wykorzystywana ilość zależy od zawartości tłuszczu w skórze, ale wynosi zwykle od 4 do 6% w stosunku do wagi wapna. Zwykle surfaktant jest dodawany do bardzo krótkiej kąpeli, aby równomiernie rozprowadzić produkt, a po pewnym okresie czasu dodaje się więcej wody w celu emulgowania tłuszczu. Zemulgowany tłuszcz zostaje na końcu usunięty poprzez odsączenie. Następnie konieczne jest dokonanie kilkukrotnego płukania wodą z dodatkiem surfaktantu. Istnieje kilka typów niejonowych surfaktantów, które nadają się do stosowania w tym procesie. W zależności od użytego surfaktantu, wymagana ilość do osiągnięcia pozostałości tłuszczu w goliżnachs w zakresie 2-5% wynosi od 3% do 10% [37, Włochy 1998].

Istnieją pewne różnice w zależności od specyficznych cech skóry, zawartość tłuszczu i jej charakteru. Zazwyczaj konieczne jest wstępne garbowanie, aby zwiększyć temperaturę skurczu. Umożliwia to emulgowanie tłuszczu i łatwy przepływ gdy jego temperatura topnienia jest zbyt wysoka. Temperatura kurczenia skór musi wynosić co najmniej o 20 °C wyższa od temperatury odtłuszczania, która może wynosić do 60 °C [16, Frendrup 1999]. Środki służące do wstępnego garbowania (1-3%) to m.in. aldehyd glutarowy, siarczan glinu, lub syntany [16, Frendrup 1999].

Inną możliwością jest zneutralizowanie skóry w pierwszej kąpeli, przed płukaniem, w celu uniknięcia dodawania soli do wody i ścieków. Wreszcie, istnieją pewne pośrednie wersje, które wykorzystują organiczny rozpuszczalnik razem z surfaktantem (zwykle 2-3%). Pozwala to na usunięcie naturalnego tłuszczu i ułatwia jego emulgację w wodzie.

System ten dodaje mniejsze wartości ChZT do ścieków i wody, a w zależności od odpowiedniego surfaktantu, pozwala na rozpad emulsji i czystsze ścieki, które są oddzielane od mieszaniny tłuszczu i surfaktantu, w mniej lub bardziej łatwy sposób.

Węglan sodu może być stosowany w procesie odtłuszczania jako środek depiklujący ułatwiający ekstrakcję emulsji po poddaniu skóry działaniu surfaktantu, ale nie można go uznać za środek odtłuszczający.

### **Emisje**

Ilość wody w całym procesie odtłuszczania (główna kąpiel i dalsze płukania) wynosi ok. 8-10 l/skórę. Pierwsza kąpiel (1.5-2 l/skórę) jest traktowana oddzielnie, ponieważ zawartość tłuszczu i surfaktantu (7-9%) jest znacznie wyższa niż w pozostałych etapach. Proces polega na rozpadzie emulsji tłuszczu i surfaktantu poprzez zwiększenie temperatury do 90 °C. Dzięki tej procedurze, szeroko stosowanej w przemyśle w Hiszpanii, 60-80% wytwarzanego ChZT zostaje wyeliminowane. Po takiej obróbce następuje normalny proces fizyko-chemiczny.

### 3. Odtłuszczenie na sucho w medium z rozpuszczalnikiem organicznym

Polega ono na ekstrakcji w pośredniej temperaturze bezpośrednio w rozpuszczalniku, zwykle trójchloroetylenu lub czterochloru etylenu. Rozpuszczalniki chlorowane stosuje się ze względu na niepalność tych produktów, w przeciwieństwie do innych rozpuszczalników. Zazwyczaj proces ten jest stosowany do skór owczych z wełną na etapie „crust” w celu wyrównania pozostałości tłuszczu i zapewnienia równomiernego barwienia w kolejnych etapach. Odtłuszczenie przeprowadza się w zamkniętych maszynach; stosowany rozpuszczalnik jest automatycznie destylowany i wykorzystywany ponownie. Destylacja jest bardzo skuteczna, ale nigdy nie jest całkowita. [24, AIICA 1988].

Ponieważ technika ta wykorzystuje tylko rozpuszczalnik, golinny muszą być suche, inaczej rozpuszczalnik nie wejdzie w kontakt z tłuszczem. Ponadto, ponieważ niegarbowane golinny nie mogą być całkowicie wysuszone, należy je wygarbować przed suszeniem. Ograniczona wielkość zamkniętych maszyn powoduje, że technika ta jest stosowana tylko gdy odtłuszczenie wodne nie jest możliwe lub nie jest wystarczająco skuteczne i musi zostać dokończony w procesie odtłuszczenia na sucho [24, AIICA 1988]. Przypadki, które wymagają zastosowania tej techniki obejmują skóry owcze z wełną, bardzo tłuste skóry (krajowe angielskie, australijskie, itp.) i importowane tłuste skóry „wet blue” [37, Włochy 1998].

#### Emisje

Pozostałości tłuszczu zachowują znaczną ilość rozpuszczalnika chlorowanego [24, AIICA 1988]. Ponadto ścieki zawierają rozpuszczalnik chlorowany, który można usunąć za pomocą węgla aktywnego.

### 3.9.4.3 Garbowanie

#### Zużycie

W celu przetworzenia skór w niegnijący materiał, do skór wprowadza się garbniki stabilizujące kolagen. Różne skóry wytwarzane są w zależności od rodzaju i ilości garbnika dodanego do skór.

Rodzaje garbowania pokazane w Tabeli 3.30 można stosować w garbarni.

Tabela 3.30: Rodzaj garbowania, główne garbniki i środki pomocnicze

Rodzaj garbowania	Stosowane garbniki	Stosowane środki pomocnicze
Garbowanie chromowe	Podstawowy siarczanowy kompleks chromu trójwartościowego	Sól, środki alkalizujące (tlenek magnezu, węglan sodu lub wodorowęglan sodu), środki grzybobójcze, środki maskujące (np. kwas mrówkowy, dwuwartan sodu, kwas szczawiowy, siarczan sodu), środki natłuszczające, syntany, żywice
Inne garbniki mineralne	Glin, cyrkon, sole tytanu	Środki maskujące <sup>(1)</sup> , środki alkalizujące, środki natłuszczające, sole, syntany, żywice, itp.
Garbniki roślinne	Związki polifenolowe wyłukiwane z materiału roślinnego (np. quebracho,	Środki wstępnego garbowania, środki wybielające i środki maskujące środki natłuszczające, kwas mrówkowy,

	mimoza, dąb)	syntany, żywice, itp.
Syntetyczne garbowanie (żywica-syntany)	Sulfonowane produkty fenolu, krezolu, naftalenu, krezole, poliakrylany, żywice melaminowe, itp.	Środki stabilizujące, kwasy lub zasady, środki natłuszczające
Garbowanie aldehydem	Aldehyd glutarowy i modyfikowane aldehydy	Zasady, środki wybielające, garbniki
Garbowanie olejowe	Olej z dorsza i oleje morskie	Katalizatory takie jak mangan, miedź lub chrom. Wodorowęglan sodu lub innych metali alkalicznych, aldehydy, emulgatory
(1) Pomocnicze stosowanie zmienia się w zależności od użytych minerałów i rodzaju wiązań poprzecznych z kolagenem.		

Do procesu garbowania wymagany jest szereg substancji chemicznych i jedynie część tych substancji rozpuszcza się w skórkach. W rezultacie, z operacji garbowania powstają ścieki o niskiej wartości pH i zawierające część chemikaliów, które nie zostały wchłonięte. Uwalniane substancje zależą od rodzaju garbowania. Poniżej opisano zużycie i uwalnianie chromu oraz roślinne metody garbowania i inne.

Garbniki pomocnicze mają na celu wytworzenia pożądanego efektu garbowania bez rozpoczynania procesu garbowania. Złożone substancje aktywne i buforujące są wykorzystywane do garbowania mineralnego. Pomocnicze surfaktanty dodaje się w celu rozproszenia garbników i przyspieszenia penetracji garbników, jak również wywierania wpływu na trwałość emulsji i elektrolitów innych substancji pomocniczych (w przypadku garbowania roślinnego i mineralnego). Środki maskujące w uzdatnianiu wody można łączyć ze składnikami utwardzającymi wody w celu otrzymania bardziej stabilnych kompleksów. Utrwalacze zmniejszają straty zakwaszania garbników roślinnych i/lub syntan przez tworzenie związków nierozpuszczalnych w wodzie. Produktami tymi są głównie sole glinu lub manganu, materiały białkowe, zazwyczaj kationowe związki organiczne zawierające azot lub związki organiczne lub nieorganiczne, które skraplają się w skórze.

Ługi garbujące są usuwane ze ściekami. Pozostałościami są osady z oczyszczania ścieków i pozostałości substancji chemicznych i środków pomocniczych.

### **3.9.4.3.1 Garbowanie mineralne**

Chociaż garbowanie środkami chromu wprowadzono dopiero około 100 lat temu, to jest to najbardziej powszechnie stosowana procedura. Głównym środkiem garbującym jest podstawowy kompleks siarczanowy chromu trójwartościowego. Środek ten może być dodany w postaci proszku lub cieczy, a garbowanie na ogół odbywa się w zbiornikach procesowych, takich jak bębny lub mieszadła. Inne garbniki mineralne zawierają glin, tytan i cyrkon.

W konwencjonalnym procesie, sole chromu najczęściej dodaje się w postaci proszku w ilości od 8% do 12% w przeliczeniu na masę surowego materiału, masę skór wapniowanych lub masę skór piklowanych. Ilość proszku chromowego do garbowania stanowi tylko 25% aktywnego materiału dla garbowania (2-3% mierzone jako Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a pozostałe składniki proszku nie biorą udziału w procesie garbowania. W przypadku procesu garbowania o wysokim zużyciu chromu, dodaje się tylko 5-6%, w odniesieniu do masy surowego materiału, masy wapniowanych skór lub masy skór piklowanych. W przypadku soli alkalinizujących, dodaje się około 1% wodorowęglanu sodowego i 0.5% tlenku magnezu,

w odniesieniu do masy surowego materiału, masy wapniowanych skór lub masy skór piklowanych. W przypadku krótkich kąpiei, dodaje się wody w ilości 40-60% masy golicznej.

Aby zoptymalizować prędkość penetracji chemikaliów, czasami wprowadzane są środki maskujące (kwas mrówkowy, ftalan lub sole kwasów dikarboksylowych do kompleksowania Cr<sup>3+</sup>). Maskowanie zwiększa punkt wytrącania kompleksu. Ilość środka maskującego może wynosić od 0.5 do 1.0% [56, Pearson i in. 1999].

W konwencjonalnym procesie garbowania, od 60% do 80% [56, Pearson i in. 1999] [50, Sharpouse 1983] tlenku chromu może zostać wchłonięte w skórę, a reszta zostaje w fazie wodnej. Istnieje kilka możliwości zmniejszenia ilości chromu uwalnianego do środowiska na tym etapie procesu. Dalsze uwalnianie chromu następuje w kolejnych etapach garbowania ponieważ chrom nie został całkowicie wchłonięty w skórę i jest sflukiwany, albo ze względu na dalsze dodawanie proszku chromowego.

Zawartość ścieków zależy od dokładnej kombinacji jednostek procesowych (np. piklowanie i garbowanie w tej samej kąpiei). Ścieki mają niskie pH (3-4) i zawierają chrom, mieszaninę soli, środków kompleksujących, tłuszczy naturalnych i ślady środka grzybobójczego.

W tabeli 3.31 podsumowano zużycie wody i podstawowe parametry ścieków dla cieczy z garbowania chromowego dla różnych warunków.

*Tabela 3.31: Zużycie wody i emisje do ścieków z piklowania i chromowego garbowania na tonę surowych skór*

Ciecze	Osuszanie	Cr <sup>3+</sup> sole w ługach	Sól (Cl <sup>-</sup> )	TDS	SS	BZT	ChZT	TKN	NH <sub>4</sub> -N
m <sup>3</sup> na tonę surowych skór	m <sup>3</sup> na tonę surowych skór	kg na tonę surowych skór	kg na tonę surowych skór	kg na tonę surowych skór	kg na tonę surowych skór	kg na tonę surowych skór	kg na tonę surowych skór	kg na tonę surowych skór	kg na tonę surowych skór
0.2	0.3 - 0.5	5 - 10	30 - 100	~ 175	~ 5	~ 3	~ 14	~ 1	~ 0.5

Źródło: [7, Zimpel 1997] [56, Pearson i in. 1999] [11, Heidemann 2000] [29, Renner 1995] [56, Pearson i in. 1999] [11, Heidemann 2000]

Metody garbowania o wysokim zużyciu chromu mogą zmniejszyć zawartość chromu w ściekach nawet o 95%. Pozostałości kąpiei mogą mieć zawartość chromu od około 0,5 do 1 kg na tonę surowych skór przetworzonych [8, Higham 1994].

Oprócz chromu, proces garbowania, wstępnego garbowania i dogarbowania odbywa się przy użyciu glinu, cyrkonu i tytanu. Glin, cyrkon i tytan nie mogą być stosowane jako środki zastępcze chromu w procesie garbowania ponieważ skóry garbowane chromem mogą mieć bardzo różne charakterystyki (np. stabilność hydrotermalną) w porównaniu do skór garbowanych z użyciem innych garbników mineralnych.

Glin jako garbnik powoduje wybielenie skóry, która nie jest jednak wystarczająco odporna na działanie wody lub ciepła. Jest on stosowany we wstępnym garbowaniu [2, HMIP 1995] [3, Andres 1995]. Czasem glin jest wykorzystywany w garbowaniu chromowym w celu zwiększenia absorpcji chromu [11, Heidemann 2000], lub do produkcji futer (skóry owcze i jagnięce) i skóry na rękawiczki glacie.

Garbowanie glinem może być łączone z garbowaniem roślinnym dla skór o wyższej temperaturze skurczu. W przypadku łączenia garbowania glinem i garbowania roślinnego dawka będzie w przedziale od 6,4% garbnika mimozy i 1% tlenku glinu lub 3,6% garbnika mimozy i 3% tlenku glinu [16, Frendrup 1999]. Aby zmniejszyć ilość chromu, dawka może wynosić ~ 1,5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~ 12 kg/t surowej skóry) i 0,25% tlenku glinu.

Sole glinu mogą być również łączone z aldehydami, np., z aldehydem glutarowym. Do soli glinu można dodać około 0,25 - 0,5% aldehydu glutarowego. Ze względu na ograniczenia dotyczące zdrowia i bezpieczeństwa, w Europie nie stosuje się formaldehydu. Głównym rodzajem stosowanego aldehydu glutarowego jest zmodyfikowany aldehyd glutarowy, który jest uważany za znacznie bezpieczniejszy.

Cyrkon (IV) daje białą, mocną i stabilną skórę. Podobnie jak w przypadku glinu, sole cyrkonu są czasami stosowane w garbowaniu chromowym oraz w połączeniu z innymi garbnikami.

Siarczan cyrkonu jest stosowany głównie jako garbnik. W przypadku stosowania cyrkonu jako garbnika wymagane jest niższe pH (1,3-1,5) niż w dla garbowania chromowego. Czasami w celu uzyskania niższego pH, jako środek kompleksujący stosowany jest kwas cytrynowy. Wymagane jest co najmniej 7% zawartości soli, w odniesieniu do masy surowego materiału, masy skór na wapnowanych lub masy skór piklowanych.

Cyrkon jest stosowany w różnych kombinacjach, np. po garbowaniu wstępnym z użyciem formaldehydu lub w dogarbowaniu skóry chromowanej w połączeniu z glinem lub solami chromu [8, Higham 1994].

Sole tytanowe są doskonałymi garbnikami w procesie garbowania wstępnego i dogarbowania i mogą być z powodzeniem stosowane w połączeniu z innymi garbnikami mineralnymi [56, Pearson i in. 1999]. Produkty oparte na kompleksach tytanowo-glinowych są powszechnie spotykane na rynku. Mogą one być stosowane do wytwarzania skór białych lub jako środki ograniczające. Sole tytanu amonu zwiększają obciążenie azotem w ściekach.

### **3.9.4.3.2 Garbowanie roślinne**

#### **Zużycie**

Ekstrakty roślinne stosowane do garbowania roślinnego to albo związki polifenolowe (skondensowane garbniki roślinne) lub estry glukozy i kwasu galusowego (garbniki roślinne podlegające hydrolizie), które są wypłukiwane (wodą) z drewna, kory, liści, korzeni i innego materiału roślinnego [56, Pearson i in. 1999] [3, Andres 1995] [16, Frendrup 1999].

Najczęściej stosowanymi ekstraktami garbników roślinnych są:

- naturalne quebracho
- rozpuszczalne quebracho
- mimoza
- naturalny kasztan

- słodki kasztan
- myrobalans
- valonia.

Możemy wyróżnić trzy techniki garbowania roślinnego:

- garbowanie dołowe
- garbowanie bębnowe
- garbowanie dołowe i bębnowe.

Inna zasada opiera się na systemie Liritan, w którym skóry są wstępnie garbowane z zastosowaniem Calgonu (heksametafosforanu sodu), a następnie są garbowane w roztworze o tej samej mocy [56, Pearson i in. 1999].

Garbowanie dołowe może trwać od kilku tygodni do roku, w zależności od garbnika i używanej metody.

Inny system wykorzystuje szereg wgłębień, w których skóry zanurza się kolejno w płynach garbujących o różnym stopniu „wyczerpania”. W miarę jak roztwory tracą moc, są przepompowywane do wcześniejszych etapów procesu. Kwasy odwapniające mogą powstawać w prawie wyczerpanych roztworach poprzez fermentację, ale mogą być uzupełniane przez dodanie kwasu [50, Sharpouse 1983].

Metoda garbowania bębnowego została opracowana w ostatnim czasie, w celu przyspieszenia procesu garbowania roślinnego i może być stosowana do produkcji średnich i lekkich skór garbowanych roślinnie. Procesy bębnowe wymagają mniej wody niż garbowanie dołowe, ale mogą wytwarzać więcej zanieczyszczeń ze względu na wysokie stężenie zalewy i brak możliwości korzystania z wyczerpanych płynów garbujących. Proces garbowania może zostać zakończony w okresie od jednego do trzech dni, w zależności od grubości skór.

W połączonym procesie garbowania dołowego i bębnowego, garbowanie roślinne może odbywać się w dołach przez kilka dni; a przynajmniej na tyle długo, aby "utrwalić" ziarno skór, aby nadać mu odporność na działania mechaniczne. Po tym procesie, pełne przenikanie garbników roślinnych może odbywać się w bębnie [56, Pearson i in. 1999]. Taką metodą garbowania można garbować średnie/ciężkie skóry w ciągu pięciu dni.

W przypadku skóry z przeznaczeniem na buty stosuje się około 350 - 500 kg ekstraktów garbarskich na tonę surowych skór. Ekstrakty te zawierają zwykle 60-70% garbników, reszta to nie-garbniki, takie jak żywice, cukry, kwasy organiczne, sole mineralne i substancje nierozpuszczalne. Skóra na buty jest zazwyczaj bardzo ciężka, ponieważ jest "nabita" garbnikami roślinnymi. Zazwyczaj z 1 tony surowych skór można wyprodukować około 600-650 kg skóry na buty; w przypadku skóry garbowanej chromem jest to około 200-250 kg.

Garbowanie roślinne może być poprzedzone garbowaniem wstępnym, struganiem i dwojeniem.

W zależności od zastosowanego rodzaju garbowania roślinnego, skóra garbowana roślinnie może być wykorzystana na podeszwy, cholewki, uprząże, siodła, pasy, wyroby skórzane, odzież i tapicerki.

### **Emisje**

Niegarbniki pozostają w dużej mierze w roztworze i są obecne w ściekach z tej operacji. Ścieki z garbowania roślinnego zazwyczaj mają wysoki ładunek ChZT (do 220 kg/tonę skóry). Część tego obciążenia stanowią materiały o małej biodegradacji, czyli "trwałym ChZT". Kolejnym problemem może być kolor i fenolowe związki tych ścieków.

Nie ma określonej metody obróbki wstępnej płynów z garbowania roślinnego w celu zmniejszenia trwałego ChZT. Ścieki są w związku z tym zawsze brane pod uwagę razem z innymi ściekami i przekazywane (po zbiorniku buforowym i neutralizacji, w razie potrzeby) do biologicznego oczyszczania.

Podjęto próby częściowego wytrącania garbników na miejscu. Próby wykazały, że wapno stosowane w procesie neutralizacji poprawia flokulację garbników roślinnych podczas wstępnego oczyszczania w oczyszczalni. Ze względu na wysokie zanieczyszczenie organiczne, ilość osadów w oczyszczalniach ścieków jest zwiększona.

Objętość ścieków w dużej mierze zależy od zastosowanej techniki, ale waha się od 3 do 5 m<sup>3</sup> na tonę obrabianych skór. Tradycyjne garbowanie dołowe wymaga więcej czasu i więcej wody niż garbowanie bębnowe.

Materiały takie jak dwoiny, wióry i pył ze szlifowania skór mogą być ponownie wykorzystane i łatwo usunięte, ponieważ nie zawierają żadnych składników mineralnych (patrz punkt 4.11.1 opisujący recykling i ponowne użycie tych materiałów).

Oprócz quebracho, wszystkie garbniki roślinne pochodzące z drzew uzyskuje się ze źródeł odnawialnych. Wzrost wykorzystania garbników roślinnych może doprowadzić do sytuacji gdy zużycie przekroczy podaż. Patrz także punkt 6.3.1.

### **3.9.4.3.3 Inne metody garbowania organicznego**

#### **Syntany, żywice i poliakrylany**

Syntetyczne garbniki (syntany) zostały opracowane jako substytuty garbników roślinnych [16, Frendrup 1999]. Niektóre syntany są garbnikami same w sobie. Inne są wykorzystywane w garbowaniu wstępnym i dogarbowaniu (np. polimery akrylowe, sulfonowany fenol formaldehydu i naftalen formaldehydu), niektóre są używane jako środki pomocnicze w celu wywołania określonych właściwości skóry (np. formaldehyd mocznika i żywice melaminowe).

W zależności od kombinacji z innymi metodami garbowania, stosuje się syntany w ilości 1-15% masy golicznej [4 Andres, 1997], [17, UNEP 1991].

Syntany i żywice są również stosowane w połączeniu z garbowaniem roślinnym w celu zwiększenia przenikania garbników roślinnych [8, Higham 1994].



Nowoczesne preparaty syntanowe są dostępne z niską zawartością fenolu i formaldehydu, podobnie jak żywice o niskiej zawartości formaldehydu i kondensaty kwasu akrylowego o niskiej zawartości monomerów kwasu akrylowego.

### **Emisje**

Ścieki z tych procesów mogą zawierać duże obciążenia ChZT i wykazują niski poziom biodegradacji. Jednak na rynku dostępne są produkty, które mogą znacznie obniżyć obciążenie ChZT tych ścieków.

### **Aldehydy**

Niektóre aldehydy są stosowane jako garbniki [16, 1999 Frendrup]. Aldehyd glutarowy i modyfikowane aldehydy glutarowe służą do garbowania wstępnego i dogarbowania. Są one również wykorzystywane jako garbniki do produkcji skór o różnych właściwościach (bardzo miękkie i pełne, żółtawe z wysoką odpornością na pranie i pot) w specjalnych celach, np. rękawice golfowe lub narzuty wełniane dla szpitali.

Formaldehyd nie jest stosowana w żadnym kraju europejskim, ze względu na ryzyko dla zdrowia. Możliwe jest powiązanie aldehydów (oksazolidyny) z garbnikami roślinnymi, a tym samym zastąpienie dowolnych soli metali. Jest on również stosowany w garbowaniu wstępnym w celu przyspieszenia garbowania roślinnego i utrwalenia włosów futra i wełny owiec [11, Heidemann 2000].

### **Emisje**

Aldehyd glutarowy na ogół jest w pełni wyczerpywany w procesie garbowania. Jakikolwiek pozostałości aldehydu glutarowego, które mogą dotrzeć do oczyszczalni ścieków będą szybko reagować z białkami z innych strumieni ścieków i na ogół nie stanowią problemu w oczyszczalni ścieków.

### **Garbowanie olejowe**

Tradycyjną metodą garbowania jest garbowanie zamszowe lub olejowe wykonywane przy użyciu nienasyconych olejów roślinnych lub zwierzęcych, w szczególności dla skór owczych i skór jeleni. Wymagają one utleniania w obecności katalizatorów, takich jak Mn, Cr lub tlenki miedzi. Po wyżymaniu nadmiaru oleju z dorsza i wypłukaniu węglanu sodu, mogą one zostać poddane kolejnym etapom procesu, np. farbowaniu. Alternatywnie, dokonuje się garbowania wstępnego z użyciem aldehydu glutarowego, przed nałożeniem oleju z dorsza na skóry, nawiewając ciepłe powietrze do naczynia. [3, Andres 1995]

### **Emisje**

Olej z dorsza ma szczególny zapach, który może prowadzić do pewnych problemów zapachowych. Garbowanie olejem z dorsza może spowodować wysokie obciążenie ChZT w ściekach w postaci utlenionych olejów naturalnych.

### 3.9.4.4 Suszenie i wyżymanie

#### Emisje

Ścieki z suszenia i wyżymania skór po garbowaniu mogą zawierać różne ilości garbników w zależności od wydajności procesu garbowania. Choć te same rodzaje zanieczyszczeń mogą znajdować się w ściekach i w ługach, to stężenia w ściekach z wyżymania są zwykle niższe. Powstaje ok. 0,2 m<sup>3</sup> ścieków na tonę skór wapniowanych [7, Zimpel 1997].

### 3.9.4.5 Struganie

Struganie ma na celu wyrównanie grubości całej skóry. Odbywa się przy użyciu cylindra zeskrobującego małe paski skóry od strony mięśniowej.

#### Emisje

Pozostałościami z tego procesu są wióry, które stanowią zwykle od 2 do 20% wagi garbowanej skóry. Struganie można zwykle ograniczyć poprzez dokładne dwojenie. Jeżeli dwojenie odbywa się bardzo dokładnie, ilość skóry, które musi być strugana będzie minimalna, a wynikiem będą małe cząstki skóry.

Wióry stanowią odpady stałe, które muszą zostać usunięte lub mogą zostać sprzedane jako surowiec do wytwarzania szerokiej gamy produktów, takich jak podkłady skórzane i nawóz, lub do produkcji hydrolizatu po odgarbianiu.

Struganie może powodować hałas i powstawanie kurzu, jeśli strugane skóry są względnie suche.

Jeśli struganie odbywa się na sucho, należy zwrócić uwagę na odpowiednie systemy zbierania pyłu (patrz punkt 4.10)

### 3.9.5 Operacje po garbowaniu

Odprowadzanie produktów po garbowaniu do środowiska wodnego następuje głównie na skutek procesu dogarbowania i natłuszczania.

Tabela 3.32 przedstawia dane dotyczące emisji do ścieków po garbowaniu w odniesieniu do zaawansowanej obróbki solonych skór bydlęcych.

Tabela 3.32: Emisje do ścieków z operacji po garbowaniu

Parametry	Poziom emisji na jednostkę surowej skóry w zaawansowanych procesach po garbowaniu
	kg/t
TS	30
ChZT	13 - 17
chrom	0,1 - 0,4

Duże różnice można zauważyć między zrzutami ChZT z operacji po garbowaniu dla niektórych roślin. Różnice występują, ponieważ operacje po garbowaniu są zaprojektowane w celu nadania skórze szczególnych właściwości dla różnych zastosowań. Zrzut ChZT z produkcji skór na tapicerkę jest zazwyczaj wyższy niż przy produkcji skóry na buty.

Środki grzybobójcze powinny być stosowane w garbarstwie razem z aldehydem glutarowym w dawkach większych niż wymagane dla garbowania chromowego. Część z tych materiałów znajdzie się w ściekach z procesów po garbowaniu.

### **3.9.5.1 Neutralizacja**

#### **Zużycie**

Substancje neutralizujące są lekko zasadowe. Można stosować następujące środki neutralizujące:

- węglan sodu, wodorowęglan sodu i wodorowęglan amonu
- wodorosiarczyn sodu, dwusiarczyn sodu i tiosiarczan sodu
- amoniak
- tetraboran sodu (boraks)
- mrówczan sodu, mrówczan wapnia i octan sodu
- polifosforany (stosowane w garbowaniu roślinnym)
- neutralizujące syntany.

Kombinacje powyższych substancji można dodawać w ilości do 4% wagi garbowanej skóry.

#### **Emisje**

Ścieki z wszystkich operacji po garbowaniu oraz z płukania są zbierane łącznie. Dane dotyczące emisji są więc niedostępne dla pojedynczych jednostek procesowych. W operacjach po garbowaniu zwykle wytwarza się około 10-20% ChZT wszystkich ścieków z garbowania.

### **3.9.5.2 Dogarbowanie**

#### **Zużycie**

Dostępne są różne środki dogarbowujące powodujące różne właściwości końcowego produktu. Najważniejsze rodzaje to:

- garbniki roślinne
- syntany, garbniki polimerowe i żywiczne
- aldehydy
- garbniki mineralne

Kilka rodzajów środków dogarbowujących można łączyć w celu uzyskania pożądanych właściwości skóry. Dodaje się je w ilości od 3% wagi ostruganej skóry dla skóry odzieżowej, nawet do 15% dla skóry na buty.

#### **Emisje**

Główne problemy środowiskowe wynikają z: wysokiego ChZT z powodu niepełnego wyczerpania środków dogarbowujących; niegarbników zawartych w garbnikach roślinnych oraz monomerów resztkowych zawartych w syntanach i garbnikach polimerowych. Chrom jest wydalany do ścieków z

dogarbowania chromowego i dogarbowania skóry garbowanej chromowo. Mogą również występować emisje nieorganicznych soli pochodzących z syntan.

### **3.9.5.3 Odbarwianie i wybielanie**

#### **Zużycie**

Operacja ta wykonywana jest regularnie na skórkach garbowanych roślinnie, aby usunąć nadmiar garbnika z powierzchni skóry, oraz aby poprawić jednorodność barwy podłoża przed dalszą obróbką.

Opcjonalnie, skórę można odbarwić węglanem sodu, wodorowęglanem sodu, boraksem lub kwasem szczawiowym w ilości 1-4% wagi ostruganej skóry. W wybranych przypadkach, odbarwianie przygotowuje skórę do dogarbowania i farbowania.

Kwas siarkowy i nadtlenek wodoru mogą być stosowane do bielenia skóry, w celu przygotowania do barwienia bladymi odcieniami i usuwania plam. Alternatywnie, można stosować siarczyny, pirosiarczyny, wodorosiarczany lub tiosiarczany a następnie dokonywać zakwaszenia w celu uwolnienia dwutlenku siarki.

Skóra zamszowa może być wybielana w świetle słonecznym lub w bębnach w roztworze nadmanganianu potasu i wodorosiarczynu sodu.

#### **Emisje**

Uwalnianie dwutlenku siarki może stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzkiego.

Utleniające środki wybielające mogą utleniać chrom (III) do chromu (VI) w skórze.

### **3.9.5.4 Farbowanie**

#### **Zużycie**

Proces barwienia ma na celu wytworzenie skór o jednolitym odcieniu barwy. Typowymi barwnikami skóry są albo barwniki anionowe (kwasowe, bezpośrednie, siarkowe, mordentowe, bierne i metalizowane) lub zasadowe.

Barwniki reaktywne, jednak stanowią część grupy barwników anionowych, nie są szeroko stosowane w garbowaniu z powodu metod ich stosowania. Stosowanie barwników zasadowych jest również ograniczone.

Z chemicznego punktu widzenia, najczęściej stosuje się barwniki azowe lub antrachinonowe. Można również stosować barwniki trifenylometanowe.

Barwniki metalokompleksowe składają się z centralnego jonu metalu i jednego lub dwóch ligandów barwników azowych. Centralny jon może być jonem żelaza, chromu, niklu, miedzi lub kobaltu. Barwniki metalokompleksowe zawierające ołów i kadm nie są już stosowane w Europie [91 Dostawcy 2008].

Barwnikami roślinnymi są ekstrakty z drzewa kampszewego, sekwoi, liści perukowca lub sumaka. Barwniki te dają ograniczony zakres kolorów w porównaniu z zakresem uzyskiwanym z innych rodzajów barwników.

Podczas operacji barwienia stosowane inne środki, np. środki zwilżające [61, TEGEWA 1987] środki wyrównujące, środki wybielające, wzmacniacze barwy, i środki utrwalające. Produkty te są wykorzystywane pomocniczo w barwieniu, i przyczyniają się do zwiększenia odporności na odbarwienie. Proces barwienia kończy się dodając głównie kwasy organiczne, np. mrówkowy lub kwas octowy, w kilku przypadkach wykorzystywane są kwasy mineralne.

Dodatek barwnika może wynosić od 0,05% masy ostruganych skór (blade odcienie), do 10% dla głębokich odcieni. Pigmenty można również dodawać w celu ułatwienia kondensacji odcienia, zwłaszcza dla skór białych.

Wyczerpanie cieczy zależy od rodzaju stosowanego barwnika, garbników stosowanych wcześniej, charakteru skóry oraz parametrów procesu (pH, temperatura, czas, stężenie i mieszanie).

### **Emisje**

Emisje z procesu barwienia trafiają głównie do ścieków. Emisje amoniaku do powietrza i pozostałości z barwników i środków pomocniczych, które muszą zostać usunięte, mają stosunkowo niewielkie znaczenie. Szczególną uwagę podczas w obchodzenia się z chemikaliami należy zwracać na zasady BHP, w szczególności w zakresie kontroli pyłu.

Ze względu na koszty barwników, barwienie jest jednym z najdroższych procesów przeprowadzanych w garbarniach. Garbarnie dążą zatem do maksymalizacji wyczerpania barwnika. Zazwyczaj osiąga się poziomy wyczerpania powyżej 90%, a pod pewnymi warunkami możliwe jest prawie kompletne wyczerpanie.

Substancje chemiczne stosowane w procesie barwienia, ale niepozostające w skórze, są uwalniane do ścieków. Substancje te nie tylko zwiększają ChZT, ale mogą również prowadzić do uwalniania przyswajalnych organicznych chlorowców (AOX), szczególnie, gdy używane są barwniki zawierające chlorowce.

Ograniczona liczba barwników zawiera jeden lub dwa atomy chloru (w przypadku barwników skóry zazwyczaj nie stosuje się innych chlorowców). Na przykład, jeden dostawca wprowadza na rynek około 80 barwników do stosowania w bębnoch, a z nich tylko sześć barwników zawiera chlor w strukturze cząsteczkowej (7-8% wagi cząsteczkowej barwników). Takie barwniki nie są produkowane w dużych ilościach. W odniesieniu do masy, sprzedaż barwników zawierających chlor stanowi dla tego dostawcy około 2-3%. [91, Dostawcy 2008].

Barwniki w ściekach są trudne do usunięcia i mogą spowodować zabarwienia wód przyjmujących. Stwarza to niepożądane zanieczyszczenia estetyczne i może mieć negatywny wpływ na środowisko naturalne, oraz może mieć wpływ na przenikanie światła w wodach powierzchniowych. Niektóre pojedyncze substancje mogą mieć bardzo negatywny wpływ na środowisko naturalne. W przypadku wielu używanych substancji oceny są niedostępne.

### 3.9.5.5 Natłuszczanie

#### Zużycie

Natłuszczanie odbywa się na ogół po dogarbowaniu i barwieniu. Środki natłuszczające stabilne wobec elektrolitów mogą być stosowane w piklowaniu lub garbowaniu chromowym, a kationowe środki natłuszczające mogą być stosowane po głównym procesie natłuszczania i utrwalania w celu utworzenia woskowej powierzchni lub nadania jedwabistego meszku na welurze. Ilość dodawanego środka natłuszczającego waha się od 3 do 15% w przeliczeniu na masę ostruganej skóry, a skóra na buty wymaga mniej środków natłuszczających niż skóra na tapicerkę [17, UNEP 1991] [4, Andres 1997] [8, Higham 1994]. Mniejsze ilości tłuszczu (1-4%) są czasami stosowane podczas garbowania chromowego w kąpeli garbującej, zwiększając przenikanie tłuszczu i rozproszenie garbnika chromowego.

Przed dodaniem, środki natłuszczające są emulgowane. Takie emulsje to zazwyczaj emulsje typu olej w wodzie, ale w niektórych przypadkach przygotowuje się emulsje typu woda w oleju. Na ogół do preparatów natłuszczających wprowadzane są emulgatory. Wiele środków natłuszczających jest wytwarzanych z nienasyconych olejów lub węglowodorów alifatycznych, i mogą one być chlorosulfonowane przed emulgowaniem w wodzie.

Natłuszczanie dokonuje się na ogół w kąpeli w wysokich temperaturach (aż do 65 °C) w celu utrzymania emulsji. Zakwaszenie kończy proces wiązania produktu do skóry. Najczęściej stosowanymi środkami chemicznymi służącymi dostosowaniu pH natłuszczania, a zatem kontrolującymi przenikanie i utrwalanie, są amoniak i kwas mrówkowy.

Wypychanie to stara technika stosowana przede wszystkim w przypadku cięższej skóry poddanej garbowaniu roślinnemu [11, Heidemann 2000]. Mokłą skórę obrabia się w bębnie z ciepłą mieszaniną stopionego tłuszczu zawierającą także specjalne emulgatory. Uzyskuje się w ten sposób zawartość tłuszczu w zakresie 20-30%, a w celu dalszego wykończenia skóra musi zostać odtłuszczona. Środki wypełniające składają się na ogół ze związków ziem alkalicznych i węglowodanów, a także naturalnych i syntetycznych substancji śluzowatych i ich preparatów [61, TEGEWA 1987].

Środki mogą być stosowane w celu osiągnięcia konkretnych właściwości i cech ścierania, np. właściwości hydrofobowe lub wodoodporne, olejofobiczne lub antyelektrostatyczne, zmniejszona przepuszczalność gazu, ognioodporność i odporność na ścieranie.

Surfaktanty stosowane w procesach mokrych mogą zwiększyć właściwości hydrofilowe skóry. Aby to skorygować, stosowane są hydrofobowe substancje chemiczne, takie jak silikony i chlorofluoropolimery organiczne rozpuszczone w rozpuszczalnikach organicznych. W celu zapewnienia permanentnej ochrony, skóra musi zawierać 5-10% środka hydroizolacyjnego.

#### Emisje

Emisje do ścieków ze środków natłuszczających i impregnatów przyczyniają się do zwiększenia ChZT i BZT w ściekach (zob. tabela 3.33). Co najważniejsze, zrzut środków natłuszczających jest głównym źródłem oleju i tłuszczu w ściekach. Ponadto, jeśli stosowano chlorowane środki natłuszczające, ścieki mogą przyczyniać się do zwiększenia obciążenia AOX.

Tabela 3.33: Emisje do ścieków z konwencjonalnych operacji po garbowaniu

Emisje do ścieków z konwencjonalnych operacji po garbowaniu	Emisje na jednostkę surowej skóry (kg/t)
TS	65
SS	7
BZT	14
ChZT	20 - 30
N-całkowity	0,8 - 1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,6 - 0,8
Cr	1
Cl <sup>-</sup>	2 - 5

Źródło: [10, Rydin i Frentrup 1993] [29, Renner 1995].

### 3.9.5.6 Stosowanie środków zmniejszających palność

Skórę rzadko można uznać za łatwopalny materiał. Stosowanie środków zmniejszających palność jest zatem ograniczone do zastosowań takich jak skóra na siedzeniach lotniczych, siedzeniach w pociągach lub w budynkach użyteczności publicznej. W wyjątkowych przypadkach, środki zmniejszające palność mają zastosowanie w procesie obrabiania skóry na obuwiu ochronne i rękawice ochronne.

Główne klasy chemiczne środków zmniejszających palność zostały wymienione poniżej:

- związki nieorganiczne (np. polifosforany amonu, bromek amonu)
- chlorowcowane związki organiczne (zwykle bromowane lub chlorowane)
- związki fosforoorganiczne (fosforanowe estry, np. fosforan trifenylu)
- związki zawierające azot (np. związki melaminy).

Bromowane środki zmniejszające palność (BFR) są dodawane do produktów skórzanych od lat, ponieważ nawet w niskich stężeniach są skuteczne. Jednak w ostatnich latach (informacje z 2008 r.) na nowo podjęto dyskusję o ich wpływie na środowisko i zdrowie. W konsekwencji, niektóre środki zmniejszające palność należące do polibromowanych difenyleoeterów (BDE), takie jak penta- i okta-BDE, zostały zakazane w Unii Europejskiej w 2003 r. (dyrektywa 2003/11/WE). Inne organiczne związki bromu są przedmiotem wnikliwej analizy oceny ryzyka w UE.

### 3.9.5.7 Suszenie

#### Zużycie

Istnieje wiele metod usuwania wilgoci ze skóry i każda z nich ma szczególny wpływ na końcowe właściwości skóry i wydajność produkcji. Często można stosować więcej niż jedną technikę suszenia w celu osiągnięcia pożądanej zawartości wilgoci w skórze.

Ogólnie, skóra jest najpierw wyżymana i przygotowywana przed wysuszeniem w suszarce. Suszarki wymagają wysokich nakładów energii. Temperatury suszenia mieszczą się w zakresie od temperatury otoczenia do 100°C, w zależności od stosowanej techniki suszenia, rodzaju skóry i czasu suszenia.

Suszenie na płytach wymaga naklejenia skór na płyty za pomocą kleju składającego się z mieszaniny węglowodanów, pochodnych celulozy, produktów białkowych lub polimerów syntetycznych. Klej ten jest używany do przyklejenia strony lica do płyty podczas procesu suszenia.

Suszenie jest jednym z najbardziej energochłonnych procesów w garbarni i może pochłaniać do 45% całkowitego zużycia energii. Niektóre garbarnie instalują systemy suszenia w niskiej temperaturze i systemy suszenia próżniowego w celu poprawienia wydajności i oszczędzania energii. Działania mające na celu oszczędzanie energii skupiają się głównie na izolacji rur i urządzeń służących do suszenia oraz na kontrolowaniu temperatury i wilgotności powietrza.

### **3.9.6 Wykańczanie**

#### **3.9.6.1 Mechaniczne wykańczanie**

Podczas wirowania, skóra jest obrabiana mechanicznie w bębnach w celu zmiękczenia produktu; podczas szlifowania, powierzchnia skóry jest zmatowiana. W czasie tej procedury powstają cząstki suchej lub mokrej skóry jako pozostałości o wysokiej zawartości substancji organicznych, a jeżeli skóra jest garbowana chromowo, o dużej zawartości chromu. Pył z wirowania i szlifowania jest wyczerpywany w miejscu odbywania się procedury. Techniki odpylania i ograniczania ilości pyłu zostały szczegółowo opisane w pkt. 4.10.

Stężenie pyłu podczas szlifowania waha się od 0.1 do 30 mg/m<sup>3</sup>, w zależności od wykorzystywanego sprzętu. Ryzyko związane z cząstkami stałymi zależy przede wszystkim od ich składu chemicznego, wielkości cząstek oraz sposobu kontaktu.

W niektórych garbarniach, pył jest zagęszczany i brykietowany po zebraniu przez różne systemy (patrz punkt 4.10). Pozostałości te stanowią odpady, dla których należy znaleźć sposób wykorzystania lub drogę usuwania. Jeśli stosuje się system płukania, wytworzona zawieszina stanowi odpad poddawany utylizacji. Recykling wody z płukania może zmniejszyć jej zużycie [41, Różne 1998] [91, Dostawcy 2008].

Mechaniczne wykańczanie powoduje hałas i zużywa energię. Przyczyniają się do tego systemy zasysania pyłów. Recykling oczyszczonego powietrza może przyczynić się do oszczędzania energii wykorzystywanej do ogrzewania środowiska pracy.

#### **3.9.6.2 Lakierowanie**

Różne rodzaje procesów wykończeniowych zostały wymienione w punkcie 2.5.2.

Napawanie może być wykonywane ręcznie lub maszynowo. Operacja ta ma stosunkowo niską wydajność i jest pracochłonna. Poziom odpadów zależy od operatora (obsługa ręczna).

Spryskiwaczy najczęściej używa się do nanoszenia mniejszej ilości wykończenia na powierzchnię skóry co można wykonać za pomocą wałka lub napyłarki kurtynowej. Dokładne dopasowanie koloru skóry można osiągnąć łatwiej za pomocą napyłarki przy nakładaniu końcowych powłok. Skóra jest podawana do komór aby chronić obszar przed nadmiernym napyleniem (aerozole, rozpuszczalniki organiczne). Komora napyłania musi być zamknięta podczas procedury aby zminimalizować emisję do środowiska pracy. Usuwane powietrze może wymagać przetworzenia w celu zmniejszenia emisji rozpuszczalników organicznych i cząstek stałych.



Porównanie technik wykończeniowych zostało pokazane w tabeli 3.34.

*Tabela 3.34: Techniki wykończeniowe porównane pod względem efektywności*

Parametry	Linia napyłania	Powlekarka walcowa	Powlekarka kurtynowa
Moc przerobowa w ciągu 8 godz.	2000 - 2500 stron	600 - 800 stron	1000 - 1200 stron
Poziom odpadów	40 % - 60 %	10 %	10 %
Źródło: [56, Pearson i in. 1999].			

Lakiery wodne lub na bazie rozpuszczalnika są aplikowane przez pistolety natryskowe. Odpady zawierają pozostałości preparatów wykończeniowych, osady z wykończeń, osady z zastosowania technik ograniczania zanieczyszczeń powietrza i ze wstępnie przetworzonych rozpuszczalników organicznych i ścieków zawierających metale ciężkie. W ocenie emisji LZO, należy zwrócić uwagę na różnicę pomiędzy stosowanymi rozpuszczalnikami w odniesieniu do ich toksyczności. Na przykład formaldehyd jest używany do utrwalania wykończeń białkowych (i prasowania skór owczych z wełną) [17, UNEP 1991]. Jest on rakotwórczy i wymaga specjalnych środków ostrożności. Rozwiązania dla recyklingu rozpuszczalnika organicznego obejmują staranny dobór rozpuszczalników organicznych, w przeciwnym razie recykling może być niemożliwy (patrz rozdział 4.10.2).

Różne powłoki wykończeniowe, np. woski i lakiery, mogą być stosowane do obu stron skóry. Zazwyczaj skóra jest wykończona powłoką bazową, pośrednią i górną. Ilości materiału dla powłok stosowane dla skór wynoszą od 0.2 g/m<sup>2</sup> dla skóry na buty do 400 g/m<sup>2</sup> dla silnie wykończonych skór, np. skór z licem korygowanym, pigmentowanych dwoin i skóry tłustej. Główne powłoki wykończeniowe i ich składniki przedstawiono w tabeli 3.35.

*Tabela 3.35: Powłoki wykończeniowe: główne składniki i dodatki*

Rodzaj powłoki	Główne składniki	Dodatki
Powłoki bazowe	Rozpuszczalnik wodny/organiczny	Woski
	Pigmenty/barwniki	Surfaktanty
	Żywice	Środki zagęszczające
		Wypełniacze
Powłoki pośrednie	Rozpuszczalnik wodny/organiczny	Woski
	Pigmenty/barwniki	Środki zagęszczające
	Żywice	Wypełniacze
Powłoki górne	Rozpuszczalnik wodny/organiczny	Woski
	Lakiery na bazie rozpuszczalników	Środki na bazie krzemu
	Lakiery na bazie wody	Środki matujące
	Substancje wiążące	Środki sieciujące

Większość produktów na bazie wody zawiera jednak małe ilości rozpuszczalników organicznych. Kolory pigmentu stosowane są do zabarwienia środka wykańczającego, który tworzy cienką powłokę. Preparaty mogą również zawierać koloidy ochronne lub środki zmiękczające. Formaldehyd może być

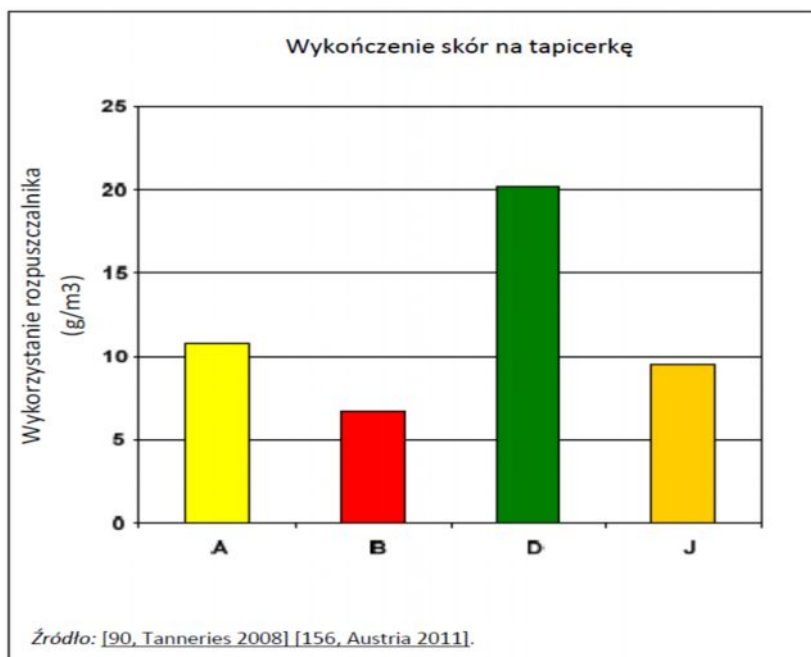
stosowany jako środek utrwalający dla wykończeń kazeinowych lub mocno sformułowanych dyspersji poliakrylanowych i prasowania skór owczych z wełną. Substancje chemiczne stosowane w wykańczaniu określają jakość powierzchni i wygląd skóry [3, Andres 1995] [11, Heidemann 2000].

Procesy takie jak napawanie, naklejanie lub prasowanie wykonywane są w celu osiągnięcia pożądanego wyglądu końcowego (patrz punkt 2.5). Czasami stosuje się amoniak aby otworzyć powierzchnię przed wykończeniem. Po zastosowaniu wykończenia, skórę suszy się, np. przepuszczając ją przez tunel suszący. Tunele suszące są zwykle zintegrowane na linii wykończeniowej, a ogrzewania można dokonać przy użyciu pary, gazu lub elektryczności (podczerwień).

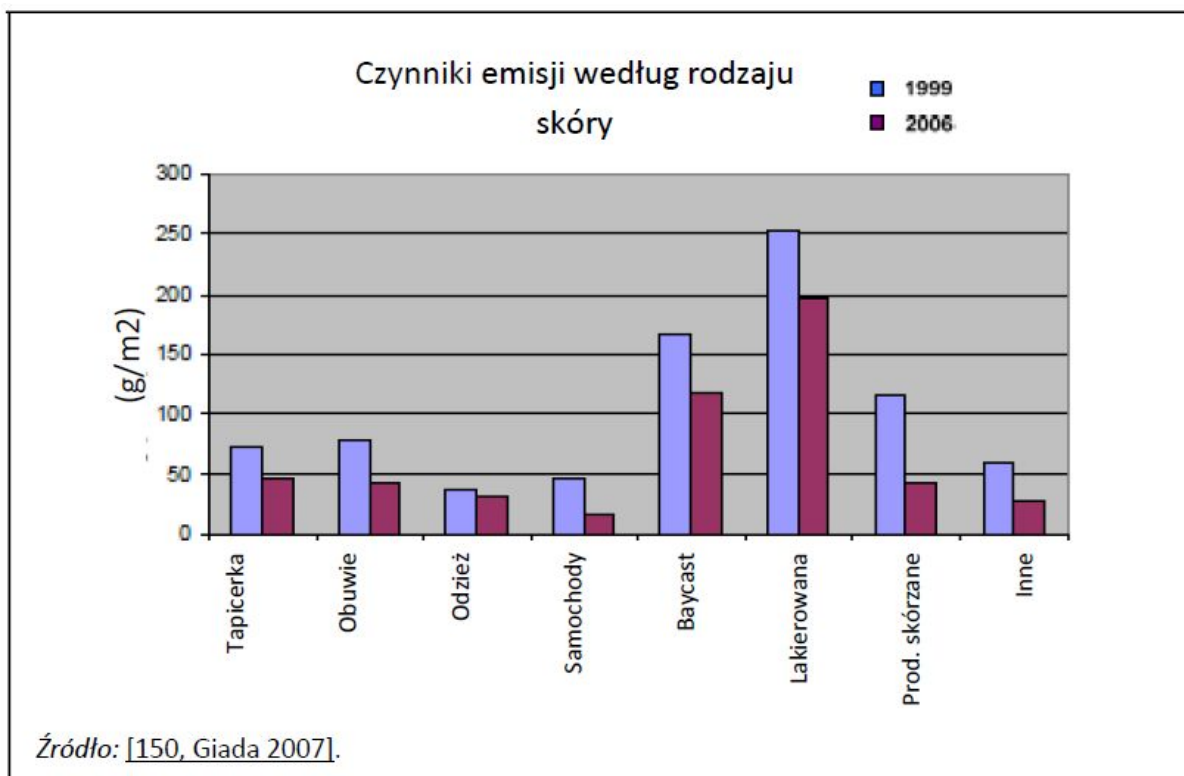
## Emisje

Powstają różne emisje, w zależności od rodzaju substancji chemicznych i procesu. Głównym problemem ze środkami powłokowymi na bazie rozpuszczalników (LZO) uwalnianych w trakcie i po procesie powlekania. Uwolnienie LZO wymaga specjalnych technik zmniejszania emisji [3, Andres 1995]. Ponadto, cząsteczki mogą być uwalniane z operacji wykańczania. Sprzęt do płukania powietrza zużytego stał się standardem w większości jednostek natryskowych w celu wyeliminowania cząstek pyłu i aerozolu. Płuczki tworzą ścięki zawierającą mieszaninę wykończeń i rozpuszczalników organicznych mieszających się z wodą. Rozpuszczalniki organiczne, które nie są rozpuszczalne w wodzie, będą emitowane do atmosfery.

Istnieje wyraźna różnica w stosowaniu rozpuszczalników przy wykańczaniu skóry do różnych zastosowań, a także między poszczególnymi producentami w tych podsektorach. Zastosowanie rozpuszczalników przez producentów skór na meble oraz na siedzenia pojazdów i foteli lotniczych przedstawiono na rysunku 3.14. Zmniejszenie stosowania rozpuszczalników w produkcji różnych typów skór przedstawiono na rysunku 3.15.



Rysunek 3.14: Zastosowanie rozpuszczalników w wykańczaniu skóry na meble i dla wnętrz pojazdów i samolotów



Rysunek 3.15: Zastosowanie rozpuszczalników w wykańczaniu skóry na różne cele Formaldehyd może być uwalniany tam gdzie stosowane są wykończenia białkowe lub gdzie prasowane są skóry owcze z wełną.

Pozostałe mieszanki wykończeniowe są utylizowane według poszczególnych składników mieszanki. Pozostałościami są osady zawierające lakiery z powłok, osady z mokrych metod redukcji zanieczyszczeń powietrza, oraz papier z lakierami z suchej filtracji spalin. Odpady te są utylizowane w odpowiednich spalarniach [7, Zimpel 1997]. Rozpuszczalniki organiczne mogą być odzyskane i ponownie wykorzystane na miejscu, albo gromadzone do odzysku, recyklingu lub spalania poza zakładem.

Fracja ścieków powstaje z końcowego cyplowania lakierowanej skóry. Obecnie, odpady te są sprzedawane małym producentom wyrobów skórzanych, zbierane do ponownego użycia lub składowane.

Stosowane są wykończenia na bazie wody, które mają niskie lub bliskie zeru stężenia rozpuszczalników organicznych. Wykończenia na bazie wody wymagają dłuższego okresu suszenia niż systemu na bazie organicznych rozpuszczalników.

### Dalsze operacje wykończeniowe

Skóry jagnięce i owcze z wełną mogą być strzyżone w celu uzyskania specjalnych efektów [11, Heidemann 2000].

Prasowanie ma na celu rozciąganie skór i poprawę wyglądu włosów. Woda, do której mogą być dodawane surfaktanty, jest stosowana jako roztwór do prasowania. Dla osiągnięcia specjalnych efektów stosowany jest formaldehyd razem z rozpuszczalnymi w wodzie alkoholami oraz kwasy.

### **3.9.7 Oczyszczanie ścieków**

W celu przeprowadzenia oczyszczania ścieków w sposób najbardziej efektywny, stosowana jest segregacja przepływu umożliwiająca wstępną obróbkę skoncentrowanych strumieni ścieków, w szczególności dla cieczy zawierających siarczany i chrom. Ścieki zwykle zawierają wysoki ładunek organiczny, który jest monitorowany przez parametry BZT, ChZT oraz całkowitą, rozpuszczoną i zawieszoną zawartość substancji stałych. Optymalizacja segregacji i łącznego przetwarzania może być trudna w istniejących jednostkach z powodu wysokich kosztów i zależności od warunków lokalnych i operacyjnych [10, Rydin i Frentrup 1993].

Poziom wymaganego przetwarzania ścieków zależy od konkretnej sytuacji lokalnej. Ładunek zanieczyszczeń generowany przez garbarnie należy zmniejszyć przed ich emisją do środowiska wodnego do poziomu akceptowalnego dla takich zrzutów. Poziom ten zostanie ustalony w celu zapewnienia, że standardy jakości środowiska zostały spełnione w przyjmującej wodzie, zgodnie z przepisami wykonawczymi do ramowej dyrektywy wodnej (2000/60/WE).

Zaletą wspólnego przetwarzania ścieków miejskich i garbarskich jest zwiększona degradacja dla niektórych substancji, np. amonu, oraz równoważenie różnej zawartości ścieków. Z drugiej strony, niektóre substancje mogą być przetwarzane bardziej efektywnie w specjalnej oczyszczalni ścieków.

#### **3.9.7.1 Substancje zabronione w ściekach**

Substancje biobójcze mogą być stosowane w procesie utwardzania, moczenia, piklowania, garbowania w procesach po garbowaniu. Pozostałości pestycydów stosowanych u żywych zwierząt mogą pozostawać w skórkach po uboju.

Produkty biobójcze podlegają regulacji (tj. Dyrektywa 98/8/WE dotycząca wprowadzania do obrotu produktów biobójczych). Preparaty zawierające substancje biobójcze muszą być zarejestrowane w kraju przed ich użyciem. We wszystkich przypadkach, tylko zatwierdzone środki biobójcze mogą być stosowane, a szczególną uwagę należy zwrócić na warunki stosowania produktu. Przewiduje się, że tylko ograniczona ilość substancji biobójczych będzie wykorzystywana w przemyśle skórzanym.

Komisja Europejska reguluje odprowadzanie niektórych substancji biobójczych i pestycydów (DDT, heksachloroheksan, "drins") poprzez dyrektywę UE 2006/11/WE w sprawie zanieczyszczenia spowodowanego przez niektóre substancje niebezpieczne odprowadzane do środowiska wodnego Wspólnoty. Zrzuty niektórych z tych związków i innych, takich jak naftalina, są również regulowane w Dyrektywie Wodnej 2000/60/WE (są określone w dyrektywie 2008/105/WE jako "substancje priorytetowe" dla środowiska wodnego, a ich zrzuty mają być zmniejszone lub wstrzymane).

Substancje biobójcze i pestycydy, które są zakazane w Europie mogą być przywożone ze skórkami pochodzącymi z krajów, gdzie ich stosowanie jest dozwolone.

Niektóre substancje zakazane, zwłaszcza związków chloroorganiczne, są wystarczająco stabilne, aby przetrwać procesy oczyszczania ścieków.

## 4 TECHNIKI, KTÓRE NALEŻY UWZGLĘDNIĆ PRZY USTALANIU BAT

Niniejszy rozdział opisuje techniki (lub ich połączenie) oraz powiązane z tym monitorowanie, które ma posiadać potencjał, jeśli chodzi o osiągnięcie wysokiego poziomu ochrony środowiska dla rodzajów działalności w ramach niniejszego dokumentu. Opisane techniki obejmować będą zarówno stosowane technologie, jak i sposób, w jaki dana instalacja jest projektowana, budowana, utrzymywana, eksploatowana i wycofywana z eksploatacji.

Obejmuje systemy zarządzania środowiskowego, techniki zintegrowane z procesem oraz środki „końca rury”. Uwzględnione zostało również zapobieganie powstawaniu odpadów i zarządzanie, w tym procedury minimalizacji i recyklingu odpadów, a także techniki na rzecz ograniczenia zużycia surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisywane techniki obejmują również środki wykorzystane w celu zapobiegania konsekwencjom środowiskowym wypadków i zdarzeń, a także środki zaradcze stosowane na terenie zakładu. Obejmują one także środki zapobiegania zanieczyszczeniom i ograniczania ich w innych niż normalne warunki działalności (takie jak rozruch i wyłączenie, wycieki, niesprawność, chwilowe przestoje i ostateczne zaprzestanie eksploatacji).

Załącznik III do dyrektywy zawiera szereg kryteriów ustalania BAT, a informacje przedstawione w niniejszym rozdziale uwzględnią te aspekty. W miarę możliwości na potrzeby zarysowania informacji dotyczących każdej z technik, umożliwienia porównania technik i oceny względem definicji BAT zawartej w dyrektywie, wykorzystywana jest standardowa struktura tabeli 4.1.

Niniejszy rozdział niekoniecznie przedstawia pełną listę technik, które można zastosować w sektorze. Inne techniki mogą funkcjonować lub zostać opracowane, a następnie uwzględnione przy ustalaniu BAT dla poszczególnych instalacji.

*Tabela 4.1: Informacje dotyczące każdej techniki*

Nagłówki w poszczególnych częściach
Opis
Opis techniczny
Korzyści dla środowiska
Efektywność środowiskowa i dane operacyjne
Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska
Techniczne aspekty zastosowania
Ekonomika
Przesłanki do wdrożenia
Przykładowe zakłady
Literatura przedmiotu

Poszczególne skutki najlepszych dostępnych technik dla środowiska zostaną ocenione i porównane w możliwie jak najszerszym zakresie. Skutki dla środowiska jako całość zostaną omówione w części dotyczącej wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska.

Bardziej pożądane dla środowiska techniki istnieją dla wielu jednostek procesów. Jednak technika będzie skuteczna na tyle, na ile pozwala jej eksploatacja, konserwacja i utrzymanie. Zaawansowane

techniki często wymagają większych umiejętności dotyczących eksploatacji oraz większego zużycia chemicznego i energetycznego. Wiele można osiągnąć dzięki dobrej praktyce administrowania. Należy zwrócić uwagę na fakt, że niektóre ulepszenia będą się koncentrować na określonej jednostce procesu. Wiele technik może wymagać zmian całej linii procesu. Należy wówczas rozumieć BAT jako zintegrowany system technik.

W przypadku określonych substancji celem jest zakończenie zastępowania mniej szkodliwymi substancjami. Obejmuje to np. zastępowanie chemikaliami, które łatwiej jest zredukować, które odznaczają się mniejszą toksycznością dla pracowników, łatwo ulegają biodegradacji i nie posiadają zdolności do bioakumulacji. Przed przystąpieniem do zastępowania chemikaliami, trzeba wiedzieć, co dokładnie wprowadzane jest w procesie.

Poprawa środowiska jest również silnie uzależniona od akceptacji rynkowej dla projektu, specyfikacji i właściwości produktu oraz wszelkich innych zbywalnych produktów ubocznych. Przykładowo technologia bez uszkodzenia włosów może być wdrażana na rzecz uzyskania lepszego oczyszczania, zyskując w niektórych przypadkach możliwe do użycia włosy, a w innych dodatkowe odpady.

Koszty surowców, wody, energii, elementy pomocnicze procesu, wyposażenia, wariantów ograniczania emisji i w zakresie unieszkodliwiania odpadów są ogromnie zróżnicowane. Koszt dowolnej zmiany należy oszacować pod względem unikniętych kosztów ograniczenia emisji oraz bezpośredniego zwrotu. Jednak nie można się spodziewać, że każdy środek, który należy podjąć w celu zapewnienia odpowiedniej ochrony środowiska, zwróci się w skali mikroekonomicznej garbarni.

## 4.1 Systemy zarządzania środowiskiem

### Opis

Formalny system, który wskazuje na zgodność z celami środowiskowymi.

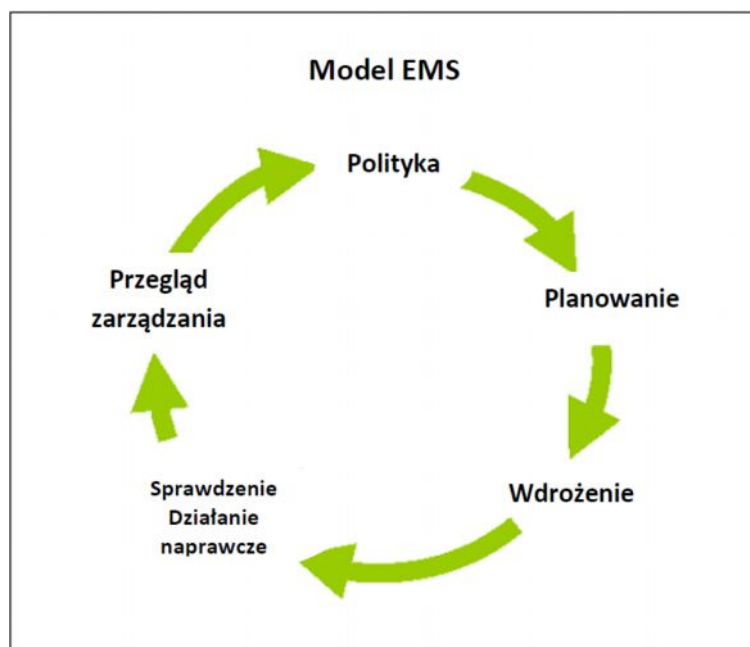
### Opis techniczny

Dyrektywa definiuje „techniki” (w oparciu o definicję „najlepszych dostępnych technik”) jako „zarówno stosowane technologie, jak i sposób, w jaki dana instalacja jest projektowana, budowana i utrzymywana, eksploatowana i wycofywana z eksploatacji”.

Na tej zasadzie system zarządzania środowiskowego (environmental management system – EMS) stanowi technikę pozwalającą operatorom instalacji na podejmowanie kwestii dotyczących środowiska w sposób systematyczny i widoczny. Systemy te są najbardziej skuteczne i wydajne, gdy stanowią nieodłączny element ogólnego zarządzania i eksploataowania instalacji.

System ten kieruje uwagę operatora na efektywność środowiskową instalacji, szczególnie poprzez zastosowanie przejrzystych procedur eksploatacji dla normalnych, jak również innych niż normalne, warunków eksploatacji oraz poprzez określanie właściwego zakresu odpowiedzialności.

Jeśli chodzi o instalacje, do których zastosowanie ma dyrektywa, system zarządzania środowiskowego (EMS) stanowi narzędzie, które operatorzy mogą wykorzystywać w odniesieniu do tych kwestii w sposób systematyczny i widoczny. Systemy te są najbardziej skuteczne i wydajne, gdy stanowią nieodłączny element ogólnego zarządzania i eksploataowania instalacji. Cykl stanowi wielokrotny, dynamiczny model, w którym zakończenie jednego z cykli łączy się z rozpoczęciem kolejnego (zob. rys. 4.1).



Rysunek 4.1: Ciągłe udoskonalanie w ramach modelu EMS

System EMS może przybrać formę systemu standardowego i niestandardowego („dostosowanego do potrzeb”). Wdrożenie i realizacja stosowanego na świecie systemu standardowego, np. EN ISO 14001:2004, może nadać EMS większej wiarygodności, zwłaszcza gdy podlega właściwie

dokonywanej weryfikacji zewnętrznej. EMAS zapewnia dodatkową wiarygodność ze względu na interakcję ze społeczeństwem dzięki deklaracji środowiskowej i mechanizmowi zapewniającemu zgodność z właściwym prawodawstwem środowiskowym. Jednak systemy niestandardowe mogą w zasadzie okazać się równie skuteczne, pod warunkiem że zostaną właściwie zaprojektowane i wdrożone.

Podczas gdy zarówno systemy standardowe (EN ISO 14001:2004 lub EMAS), jak i niestandardowe zasadniczo mają zastosowanie do **organizacji**, niniejszy dokument stosuje bardziej zawężone podejście i nie uwzględnia całej działalności organizacji, np. jeśli chodzi o jej towary i usługi, ponieważ dyrektywa reguluje jedynie **instalacje/obiekty**.

EMS może zawierać następujące elementy:

1. zaangażowanie kierownictwa, w tym wyższego kierownictwa;
2. określenie polityki środowiskowej, która obejmuje ciągłe udoskonalanie instalacji przez kierownictwo;
3. planowanie i ustanawianie koniecznych procedur, celów i zadań w połączeniu z planowaniem finansowym i inwestowaniem;
4. wdrożenie i wykorzystywanie procedur, ze szczególnym uwzględnieniem:
  - a) struktury i obowiązków
  - b) szkoleń, świadomości i kompetencji
  - c) komunikacji
  - d) zaangażowania pracowników
  - e) dokumentacji
  - f) skutecznej kontroli procesu
  - g) programów utrzymania
  - h) gotowości i reagowania w nagłych wypadkach;
  - i) zabezpieczenia zgodności z prawodawstwem środowiskowym;
5. sprawdzanie wydajności i podejmowanie działań naprawczych, ze szczególnym uwzględnieniem:
  - a) monitorowania i pomiarów (zob. również dokument referencyjny dotyczący ogólnych zasad monitoring [110, WE 2003].
  - b) działań naprawczych i zapobiegawczych
  - c) prowadzenia rejestrów



- d) niezależnego audytu wewnętrznego i zewnętrznego (we właściwych przypadkach) na rzecz sprawdzenia, czy EMS jest zgodny z planowanymi ustaleniami oraz czy został właściwie wdrożony i jest odpowiednio utrzymywany.

6. sprawdzanie EMS i jego nieprzerwanej właściwości, odpowiedniości i skuteczności przez wyższe kierownictwo;

7. przygotowanie regularnych deklaracji środowiskowych;

8. sprawdzanie przez organ certyfikujący lub zewnętrznego weryfikatora EMS;

9. kontynuacja rozwoju czystszych technologii;

10. uwzględnienie skutków dla środowiska ewentualnego wycofania instalacji z eksploatacji na etapie projektowania nowego obiektu oraz w trakcie jego funkcjonowania;

11. stosowanie regularnej sektorowej analizy porównawczej.

### **Korzyści dla środowiska**

EMS zazwyczaj promuje i wspiera ciągłe udoskonalanie efektywności środowiskowej instalacji. Jeśli instalacja charakteryzuje się już dobrą ogólną efektywnością środowiskową, EMS wspiera operatora w zakresie utrzymywania wysokiego poziomu efektywności.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

EMS zostały wdrożone zarówno w nowych, jak i w istniejących instalacjach. Wprowadzenie systemów zarządzania środowiskowego stanowiło również wymóg dla klientów niektórych sektorów, np. użytkowników skór w przemyśle samochodowym.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Brak zgłoszonych przypadków. Systematyczna analiza początkowych skutków dla środowiska oraz pola do udoskonalenia w kontekście EMS stanowi podstawę oceny najlepszych rozwiązań dla wszystkich komponentów.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Komponenty opisane powyżej mogą zazwyczaj być stosowane w odniesieniu do instalacji w ramach niniejszego dokumentu. Zakres (np. poziom szczegółowości) oraz charakter EMS (np. standardowy lub niestandardowy) zostaną powiązane z charakterem, skalą i złożonością instalacji oraz zakresem skutków, jakie mogą mieć dla środowiska.

### **Ekonomika**

Trudno jest określić dokładnie koszty i korzyści ekonomiczne wprowadzenia i utrzymania dobrego EMS. Istnieją również korzyści ekonomiczne, które stanowią rezultat zastosowania EMS i które różnią się istotnie w poszczególnych sektorach.

Koszty zewnętrzne dotyczące weryfikacji systemu mogą być szacowane w oparciu o wytyczne wydane przez Międzynarodowe Forum Akredytacji [148, IAF 2010].

## **Przesłanki do wdrożenia**

Do podstaw wdrożenia EMS należy:

- lepsza efektywność środowiskowa;
- lepsze zrozumienie aspektów środowiskowych firmy, co może zostać wykorzystane na rzecz spełnienia wymogów środowiskowych klientów, organów regulacyjnych, banków, firm ubezpieczeniowych lub innych zainteresowanych stron (np. osób mieszkających lub pracujących w okolicy instalacji);
- lepsza podstawa procesu decyzyjnego;
- lepsza motywacja personelu (np. kierownicy mogą zyskać pewność, że skutki dla środowiska są kontrolowane, a pracownicy mogą poczuć, że pracują dla firmy dbającej o środowisko);
- dodatkowe możliwości redukcji kosztów operacyjnych i poprawy jakości towarów;
- lepszy obraz firmy;
- ograniczona odpowiedzialność, ubezpieczenie i koszty braku zgodności.

## **Przykładowe zakłady**

EMS są stosowane w szeregu instalacji w UE.

## **Literatura przedmiotu**

- Rozporządzenie EMAS (WE) nr 1221/2009 [143, Rozporządzenie 1221/2009].
- Strona internetowa EMAS DG ds. Środowiska [145, DG ds. Środowiska 2010].
- EN ISO 14001:2004:
  - Strona internetowa grupy norm ISO 14000: [146, ISO 2004].
  - Komitet techniczny ISO 14000: [147, ISO 2010].

## **4.2 Zastąpienie substancji**

Odpowiedzialne zarządzanie garbarni wymaga wiedzy na temat substancji i ich przeznaczenia w trakcie procesu i po nim. Informacje pochodzące od dostawców, przede wszystkim zawarte w kartach dotyczących bezpieczeństwa w miejscu pracy, mogą nie obejmować zagrożenia dla środowiska. Rozporządzenia REACH wprowadzają wymóg nakazujący dostawcom przedstawianie informacji na temat zagrożenia dla środowiska, jednak ich wdrożenie dla wszystkich substancji w garbarni może wymagać nieco czasu.

Dodatkowe zastępowanie omówione zostało w:

- Częściach 4.5.5.1 i 4.5.5.2 dotyczących środków odwapniających
- Części 4.7.5 dotyczących związków azotowych po garbowaniu
- Części 4.8.2 dotyczących rozpuszczalników wykończeniowych.

### **4.2.1 Zastąpienie oktylofenolu i etoksylowanego nonylofenolu**

#### **Opis**

Wykorzystanie prostołańcuchowych siarczanów alkoholi zamiast oksyetylenowanych alkilofenolów w odtłuszczeniu skór owczych na mokro.

#### **Opis techniczny**

Środki powierzchniowo czynne wykorzystywane są w wielu różnych procesach w garbarni, np. w moczeniu, wapniowaniu, odtłuszczeniu skór owczych, garbowaniu i farbowaniu. Środki powierzchniowo czynne etoksylowanego nonylofenolu (NPE) były w przeszłości stosowane w przemyśle skórzanym. NPE mogą być degradowane do mniejszych łańcuchów NPE i nonylofenolu, z których oba są toksyczne. Unia Europejska przeprowadziła dogłębną ocenę ryzyka nonylofenolu, z której wynika że nonylofenol odznacza się cechami zaburzającymi funkcjonowanie układu hormonalnego [89, UE RAR nonylofenol 2002].

Stosowanie PNE w przetwarzaniu skór jest obecnie ograniczone na mocy rozporządzenia REACH. Jego stosowanie jest zabronione, z wyjątkiem (a) działań niepowodujących uwalniania do ścieków lub (b) systemów ze specjalnym oczyszczaniem, gdzie wody technologiczne są wstępnie oczyszczane w celu całkowitego usunięcia frakcji organicznych przed przystąpieniem do biologicznego oczyszczania ścieków (odtłuszczenie skór owczych), o którym mowa w punkcie 46 załącznika XVII do rozporządzenia. W przetwarzaniu skór owczych przyjęto cykl zamknięty w celu uniknięcia zrzutów oktylofenolu i etoksylowanego nonylofenolu. Dobre techniki administrowania przyczyniają się do osiągnięcia ogólnych redukcji emisji (zob. część 4.3.2 na temat zarządzania wodą).

Główne alternatywy w odtłuszczeniu skór owczych obejmują prostołańcuchowe siarczany alkoholi o różnych długościach łańcuchów i stopniach oksyetylenowania. Związki te wykazują o wiele niższą toksyczność niż NPE i mogą się rozpadać na związki nietoksyczne [ 85, Hauber i Knodler 2008]. Skuteczność prostołańcuchowego siarczanu alkoholu o łańcuchu C10 jako garbnika odtłuszczającego jest porównywalna do NPE. W przypadku takiego zastosowania tworzy się nanofaza o bardzo niskiej energii powierzchniowej, która jest przetwarzana w makroemulsję.

Proces odzyskiwania środków powierzchniowo czynnych oraz tłuszczu w wyniku destylacji rozpuszczalników z zastosowaniem heptanu i etanolu został przedstawiony w skali pilotażowej [132, AIICA 2005]. Najlepszy uzyskany poziom odzyskania wyniósł 75%.

Należy wziąć pod uwagę możliwe różnice skuteczności, w razie potrzeby zmiany stosowanej ilości. Każdy łańcuchowy alkohol etoksylogowany charakteryzuje się odmiennymi właściwościami, w związku z czym projekt procesu zależy od wybranego materiału.

### **Korzyści dla środowiska**

Niższa toksyczność w wodzie, łatwiejsza degradacja biologiczna. Brak toksycznych produktów rozkładu podlegających bioakumulacji.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Produkty są dostępne na rynku u szeregu dostawców chemikaliów. Dane operacyjne zależą od typu produkcji.

Znika konieczność wstępnego oczyszczania w celu pełnego usunięcia frakcji organicznych przed przystąpieniem do biologicznego oczyszczania ścieków.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Brak zgłoszonych przypadków.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Prostołańcuchowe siarczany alkoholi mogą zastąpić oksyetylenowane alkilofenole (APE) we wszystkich zastosowaniach w przemyśle skórzanym.

### **Ekonomika**

Koszt prostołańcuchowych siarczanów alkoholi można porównać do kosztu APE. Wyższe koszty są możliwe, gdy zastąpienie wymaga wyższych koncentracji środków powierzchniowo czynnych w celu osiągnięcia tego samego efektu.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Prawodawstwo ograniczające stosowanie NPE, obecnie włączone do REACH.

### **Przykładowe zakłady**

Wiele garbarni, zarówno w obrębie UE, jak i poza nią, stosuje w wytwarzaniu skóry prostołańcuchowe siarczany alkoholi zamiast APE.

### **Literatura przedmiotu**

[85, Hauber i Knodler 2008] [91, Dostawcy2008] [132, AIICA 2005].

## **4.2.2 Zastąpienie fluorowcowanych związków organicznych**

### **4.2.2.1 Zastąpienie fluorowcowanych związków organicznych w odtłuszczeniu**

#### **Opis**

Istnieje możliwość zastąpienia fluorowcowanych związków organicznych albo poprzez zastosowanie niefluorowcowanych rozpuszczalników, albo poprzez przestawienie na wodny system odtłuszczenia.

#### **Opis techniczny**

Zamiast rozpuszczalników fluorowcowanych można użyć prostotałcuchowego eteru alkilowo poliglikolowego, karboksylanów, eterów alkilowo-siarczanowych i siarczanu alkilowego. Odtłuszczenie rozpuszczalnikiem spowoduje określone emisje do powietrza, choć rozpuszczalniki są odzyskiwane. Przechowywanie, przenoszenie i transport wymaga szczególnych środków ostrożności w celu zapobieżenia zanieczyszczeniu gleby w wyniku wycieku oraz w celu ograniczenia emisji niezorganizowanych. Środki zapobiegawcze, np. zamknięte systemy, recykling rozpuszczalnika, techniki ograniczania emisji oraz ochrona gleb mogą istotnie zredukować emisje.

Jeśli zaistnieje konieczność użycia fluorowcowanych rozpuszczalników, należy przyjąć szczególne środki zapobiegawcze i ograniczające. Emisje niezorganizowane pochodzące z systemów odtłuszczenia rozpuszczalnikiem można zminimalizować, stosując maszyny o zamkniętym cyklu.

#### **Korzyści dla środowiska**

Ograniczenie lub eliminacja emisji fluorowcowanych rozpuszczalników.

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Zastąpienie fluorowcowanych rozpuszczalników organicznych na etapie odtłuszczenia przez środki powierzchniowo czynne wyrażnie przenosi ryzyko związane z zanieczyszczeniem z emisji do powietrza, odpadów i gleby na cieki wodne. Nie można przeprowadzić ani oceny ilościowej, ani jakościowej wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska, ponieważ nie są dostępne wystarczające dane dla każdego czynnika.

Odpady składające się z tłustych pozostałości (na poziomie 10-20% wagi wygarbowanej), rozpuszczalniki organiczne i flirty związane z ograniczeniem emisji rozpuszczalników organicznych do powietrza stanowią problem z usuwaniem.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Emisje fluorowcowanych rozpuszczalników organicznych do powietrza oraz adsorbowalnych związków chlorowcoorganicznych (AOX) do ścieków wodnych już teraz podlegają ograniczeniom. Prawdopodobne są dalsze ograniczenia. W Niemczech prawo ogranicza stosowanie fluorowcowanych rozpuszczalników organicznych w procesie odtłuszczenia wyłącznie do tetrachloroetenu i dichlorometanu. Prawa niemieckie określają również budowę i eksploatację maszyn odtłuszczających w zamkniętym cyklu.

## Literatura przedmiotu

[8, Higham 1994] [62, Lindemann 1999].

### **4.2.2.2 Zastąpienie fluorowcowanych związków organicznych w środkach tłuszczowych**

#### **Opis**

Stosowanie środków tłuszczowych, które nie zawierają związków fluorowcowanych.

#### **Opis techniczny**

Dostępne są środki tłuszczowe, które nie wymagają stabilizacji za pomocą rozpuszczalników organicznych (a co za tym idzie, nie mają związku z AOX) i charakteryzują się lepszym wyczerpywaniem, np. oleje rybne.

Chlorowane alkanoy o krótkich i średnich łańcuchach w środkach tłuszczowych można obecnie zastępować np. polimerami środków tłuszczowych opartymi na metakrylanach lub olejami silikonowymi albo modyfikowanymi olejami silikonowymi.

W przypadku specjalnych zastosowań nie odkryto jeszcze środków zastępczych dla chlorowanych alkanoy o długich łańcuchach.

#### **Korzyści dla środowiska**

Ograniczenie koncentracji fluorowcowanych związków organicznych w ściekach.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Stosowanie środków tłuszczowych bez AOX powodowane jest głównie przez ograniczenia emisji AOX.

Stosowanie preparatów zawierających ponad 1% chlorowanych alkanoy o łańcuchu długości C10 do C13 jest zabronione w natłuszczaniu skóry (REACH załącznik XVII punkt 42).

## Literatura przedmiotu

[4, Andres 1997] [8, Higham 1994] [27, BASF 1997] [ 85, Hauber i Knodler 2008 ].

### **4.2.2.3 Zastąpienie lub optymalizacja fluorowcowanych związków organicznych w garbnikach wodoodpornych, gleboodpornych i olejofobicznych**

#### **Opis**

Zastosowanie garbników wodoodpornych, gleboodpornych i olejofobicznych, które nie zawierają fluorowcowanych związków organicznych. Gdy pełne zastąpienie nie jest możliwe, stosuje się zoptymalizowane żywice fluorowęglowe w połączonych wykończeniach dla skóry wodoodpornej, gleboodpornej i olejofobicznej w celu ograniczenia uwalniania fluorowcowanych związków organicznych.

## **Opis techniczny**

Podobnie jak środki tłuszczowe, garbniki te mogą zawierać rozpuszczalniki organiczne oraz fluorowcowane związki organiczne.

W przypadku skóry wymagającej jedynie wykończenia wodoodpornego, stosowane są garbniki wodoodporne, bez halogenu o innej podstawie chemicznej, w zależności od określonych wymogów dla wykończenia, np. preparaty parafinowe, polisiloksany, modyfikowane żywice melaminowe lub poliuretany. Dla połączonych wodoodpornych, gleboodpornych i olejofobicznych wykończeń skóry, w większości przypadków nadal wykorzystywane są żywice fluorowęglowe.

Żywice fluorowęglowe są stosowane ze względu na swoją bardzo dobrą wodoodporność, gleboodporność i olejofobiczność oraz wysoką wydajność efektu odpornościowego. Typowy preparat wodny zawiera 20-30% związku polimeru czynnego z 20-50% fluoru w polimerze.

W przeszłości niezamierzone produkty uboczne produkcji tych żywic fluorowęglowych, np. sole kwasu perfluorooktanosulfonowego (PFOS) i kwas perfluorooktanowy (PFOA), stanowiły problem pod względem zdrowotnym i środowiskowym. Te żywice fluorowęglowe można obecnie zastąpić zoptymalizowanymi żywicami fluorowęglowymi, opartymi na surowcach o długości łańcucha czterech (C4) lub sześciu (C6) zamiast łańcucha długości ośmiu (C8). Im krótszy łańcuch, tym żywice fluorowęglowe są lepiej oceniane pod względem toksykologicznym, choć są tak samo stabilne w środowisku. W rezultacie środki zapobiegawcze są stosowane również w odniesieniu do zoptymalizowanych żywic fluorowęglowych, aby ich uwalnianie do środowiska zostało zminimalizowane poprzez zastosowanie procesu kontrolowanego podawania przy wysokim wyczerpaniu, jak również zatrzymywanie i kontrolowane usuwanie segregowanych pozostałości zalewy, jeśli nie jest możliwy recykling.

## **Korzyści dla środowiska**

Stosowanie garbników bez halogenu może doprowadzić do zmniejszenia ChZT oraz eliminacji związków fluorowcowanych ze ścieków. Zoptymalizowane żywice fluorowęglowe ograniczają emisje PFOS i PFOA oraz ich związki prekursorowe do środowiska.

## **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Dostępne garbniki wodoodporne, które nie zawierają rozpuszczalników organicznych, minimalizują emisję zanieczyszczających fluorowcowanych związków organicznych. Parametry procesu odpowiadają parametrom stosowanym w odniesieniu do konwencjonalnych procesów zastosowania skóry.

## **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Stosowanie garbników z innym preparatem może prowadzić do uwolnienia różnych chemikaliów do środowiska.

Perfluorowane chemikalia zasadniczo wykazują wysoką trwałość, tj. mogą utrzymywać się w środowisku przez długi okres. Zoptymalizowane fluorowane substancje o krótkim łańcuchu charakteryzują się lepszym profilem toksykologicznym i środowiskowym. Jednak ich ewentualne uwolnienie do środowiska w wyniku zastosowań skóry nie może być w pełni oszacowane. Niezależnie

od sytuacji, emisje można zminimalizować dzięki optymalizacji wyczerpania i zatrzymywaniu pozostałych zalew.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Stosowanie garbników olejofobowych i hydrofobowych opartych na żywicach fluorowęglowych jest wciąż wymagane w przypadku niektórych zastosowań, zwłaszcza gdy jednocześnie wymagane są właściwości gleboodporne i wodoodporne.

Jeśli określone wymogi dotyczące skóry obejmują np.:

- bardzo wysoką wodoodporność lub odporność na ciśnienie wody
- połączoną odporność na glebę, olej i chemikalia
- odporność na ścieranie
- możliwość laminacji

można je osiągnąć jedynie w tym momencie poprzez zastosowanie żywic fluorowęglowych. W chwili obecnej nie istnieją alternatywne produkty bez fluoru dla tych dziedzin zastosowania.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Emisje fluorowcowanych rozpuszczalników organicznych do powietrza oraz adsorbowlanych związków chlorowcoorganicznych (AOX) do wody już teraz podlegają ograniczeniom. Prawdopodobne są dalsze ograniczenia.

W Unii Europejskiej ograniczenia dotyczące stosowania produktów zawierających ponad 0,005% PFOS zostały wprowadzone w 2006 r. Uczestniczące państwa konwencji sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych uwzględniły PFOS oraz zapowiedziały wprowadzenie światowych ograniczeń dla PFOS i odpowiadających im produktów.

### **Literatura przedmiotu**

[85, Hauber i Knodler 2008] [163, TEGEWA 2012]

## **4.2.2.4 Zastąpienie fluorowcowanych związków organicznych środkami opóźniającymi zapalenie**

### **Opis**

Zastosowanie środków opóźniających zapalenie, które nie zawierają fluorowcowanych związków organicznych.

### **Opis techniczny**

W przemyśle skórzanym istnieją alternatywy dla bromowanych środków opóźniających zapalenie. Mocna skóra o zwartym splocie włókien jest bardziej odporna na zapalenie niż inne typy skóry. W związku z tym odporność na zapalenie jest możliwa dzięki zastosowaniu właściwych syntanów oraz dodatku żywic melaminowych w procesie dogarbowania, jak również w wyniku wybrania



odpowiednich środków tłuszczowych. Ponadto zastosowanie np. bromku amonu prowadzi do efektu opóźniającego zapalenie, który dla niektórych zastosowań jest wystarczający.

Nieorganiczne związki fosforowe (np. polifosforany amonu) mogłyby stanowić alternatywę dla bromowanych środków opóźniających zapalenie.

Produkty krzemowe i polimerowe wykorzystywane w wykańczaniu mogą wykazywać pewną odporność na zapalenie pod tym względem, że spalają się, pozostawiając pozostałości krzemionki (SiO<sub>2</sub>), która chroni skórę pod spodem.

### **Korzyści dla środowiska**

Korzyści dla środowiska to zmniejszona koncentracja związków bromowanych w ściekach.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Dane środowiskowe zależą od pożądanych właściwości produktu końcowego.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nieznane są wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technika może być stosowana zarówno w odniesieniu do nowych, jak i istniejących instalacji.

Dla niektórych typów skór podobieństwo do skór jest niewystarczające i dla niektórych zastosowań efekt opóźniający zapalenie jest niewystarczający.

Ognioodporność niektórych typów nieprzemakalnej skóry wciąż może wymagać zastosowania flourowcowanych chemikaliów.

### **Ekonomika**

Ekonomika będzie dostosowana do danego przypadku i zależą od ceny chemikaliów oraz środków zastępczych oraz od ilości na potrzeby procesu.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główna przesłanki do wdrożenia to ograniczenie koncentracji flourowcowanych związków w ściekach, gdzie największe osiągnięcia odnotowano wśród dostawców chemikaliów do przemysłu.

### **Przykładowe zakłady**

Duża liczba instalacji w Europie.

### **Literatura przedmiotu**

[85, Hauber i Knodler 2008].

### **4.2.3 Usuwanie pestycydów z surowca (skór)**

#### **Opis**

Wybór materiałów niezawierających trwałych pestycydów odpornych na oczyszczanie.

#### **Opis techniczny**

W celu uniknięcia otrzymania materiału zanieczyszczonego zakazanymi pestycydami i środkami biobójczymi w garbarni, możliwe jest:

- pozyskiwanie skór wyłącznie z Europy i państw o podobnych systemach regulacyjnych dotyczących pestycydów lub
- wykorzystanie umów gwarantujących dostawę, które stanowią, że dostarczane będą tylko skóry niezawierające tych materiałów.

#### **Korzyści dla środowiska**

Zapobieganie zrzutom pozostałości pestycydów w ściekach z garbarni.

#### **Techniczne aspekty zastosowania**

Może okazać się niepraktyczny dla wszystkich garbarni.

#### **Ekonomika**

Obejmować będzie koszty analityczne.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Jeśli żadna z tych metod nie okaże się możliwa ani skuteczna, istnieje prawdopodobieństwo, że regulatorzy uwzględnią ELV dla tych związków w pozwoleniach, z myślą o ochronie odbiorników wodnych.

### **4.2.4 Zastosowanie zatwierdzonych środków biobójczych**

#### **Opis**

Środki biobójcze podlegają szczególnej regulacji (tj. dyrektywie dotyczącej produktów biobójczych 98/8/WE, projektowanemu rozporządzeniu w sprawie produktów biobójczych (2)).

#### **Opis techniczny**

Środki biobójcze mogą być stosowane w zaprawianiu, moczeniu, piklowaniu, garbowaniu i w procesach po garbowaniu. Sformułowania tych środków biobójczych będą musiały zostać zatwierdzone w kraju przed zastosowaniem. We wszystkich przypadkach tylko zatwierdzone środki biobójcze lub środki biobójcze nadal dopuszczane w UE ze względu na to, że stanowią element programu przeglądu UE, powinny być stosowane, a szczególną uwagę należy zwrócić na warunki stosowania środka. Spodziewane jest rekomendowanie dla przemysłu skórzanego tylko ograniczonej liczby środków biobójczych.

---

<sup>2</sup> [http://ec.europa.eu/prelex/detail\\_dossier\\_real.cfm?CL=en&DosId=198337](http://ec.europa.eu/prelex/detail_dossier_real.cfm?CL=en&DosId=198337)

Według projektu rozporządzenia w sprawie produktów biobójczych, które wejdzie w życie dnia 1 września 2013 r. z okresem przejściowym dla niektórych postanowień, określono zasady dla następujących obszarów, istotnych również dla produkcji skórzanej:

- przygotowanie na poziomie UE listy substancji czynnych, które mogą być stosowane w produktach biobójczych;
- udzielanie zezwolenia dla produktów biobójczych;
- wzajemne uznawanie pozwoleń w UE w celu ograniczenia obciążenia administracyjnego względem procedur;
- wprowadzanie do obrotu i stosowanie produktów biobójczych w co najmniej jednym państwie członkowskim lub UE;
- wprowadzanie do obrotu wyrobów poddanych działaniu produktów biobójczych: wyroby zawierające substancje chemiczne do zwalczania szkodników, np. skóry poddane obróbce środkami biobójczymi nie mogą być poddawane obróbce niezatwierdzonymi chemikaliami i muszą być oznaczone na warunkach określonych w rozporządzeniu. Zobowiązania te mają zastosowanie do wszystkich wyrobów poddawanych obróbce produktami biobójczymi na rynku UE, w tym importowanych.

#### **Korzyści dla środowiska**

Zapobieganie zrzutowi środków biobójczych, które nie są uznawane za dopuszczalne do użycia w UE.

### **4.2.5 Zastąpienie czynników kompleksujących**

#### **Opis**

Zastosowanie czynników kompleksujących niezawierających EDTA lub NTA.

#### **Opis techniczny**

Czynniki kompleksujące, np. EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy) i NTA (kwas nitrylotrioctowy), wykorzystywane są jako środki sekwestrujące. Oprócz utrudniania oczyszczania ścieków, czynniki kompleksujące wywierają negatywny wpływ na środowisko.

EDTA niesie ze sobą szczególne niebezpieczeństwo ze względu na swój długi okres pozostawania w środowisku. NTA łatwiej ulega biodegradacji, jednak jego stosowanie jest niepożądane.

Produkty oparte na polifosforanach i fosfonianach mogą być stosowane w miejsce EDTA i NTA w barwieniu lub garbowaniu wstępnym do skóry „wet white”.

#### **Korzyści dla środowiska**

Zastąpienie tych substancji przynosi korzyści dla środowiska. EDTA trudno ulega biodegradacji i może zwiększać zrzut chromu w ściekach w wyniku ponownego pobudzenia z osadu w czasie oczyszczania ścieków. [ 85, Hauber i Knodler 2008 ].

## **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nieznane.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Czynniki kompleksujące, np. EDTA i NTA, nie mogą jednak zostać jeszcze w pełni wyeliminowane z procesu mokrego wykończenia, szczególnie w celu uniknięcia plam żelaza. Możliwe jest zastąpienie EDTA i NTA w innych procesach, np. barwieniu lub garbowaniu wstępnym do skóry „wet white.”.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Przyczyny środowiskowe są główną podstawą wdrożenia.

### **Przykładowe zakłady**

Stosowanie EDTA i NTA zostało zakończone w Niemczech.

### **Literatura przedmiotu**

[85, Hauber i Knodler 2008] [129, IARC 1998].

## **4.3 Zmniejszenie zużycia wody**

### **4.3.1 Zarządzanie wodą deszczową**

#### **Opis**

Zarządzanie wodą deszczową w celu zminimalizowania ilości wody deszczowej wchodzącej w kontakt z materiałami procesu, co w rezultacie wymaga oczyszczenia pozostałych ścieków.

#### **Opis techniczny**

Ilość wody deszczowej, która spada na teren garbarni zmienia się w zależności od pogody w danym miejscu, jednak zarządzanie nią obejmuje kilka bardziej ogólnych czynników.

Dobłą praktyką jest zbieranie oddzielnie od ścieków wody deszczowej spadającej na dachy budynków w celu ograniczenia ilości wody wymagającej oczyszczenia. Przydatne może okazać się jej przechowywanie na potrzeby wykorzystania w eksploatacji lub czyszczeniu.

Dalsze zmniejszenie ilości wody, która ma zostać oczyszczona, można uzyskać również dzięki skierowaniu od strumienia ścieków pozostałych po procesach wody deszczowej spadającej na utwardzony plac, który nie może zostać zanieczyszczony materiałami pozostałymi po procesach. Ta woda deszczowa może się w mniejszym stopniu nadawać do użytku jako źródło wody. Powierzchnie placu można określić jako powierzchnie chronione przez zanieczyszczeniem lub napływem zanieczyszczonej wody dzięki stałym fizycznym barierom.

Woda deszczowa pochodząca z powierzchni utwardzonych placów, na których mogą pojawiać się wycieki płynów pozostałych po procesach lub chemikaliów, zbierana jest jako ścieki pozostałe po procesach. Dobłą praktyką jest zaprojektowanie czynności, by powierzchnia placu była możliwie jak najmniejsza w celu zminimalizowania ilości zbieranej wody deszczowej. Ustalenia dotyczące oczyszczania ścieków obejmują radzenie sobie z tym źródłem.

Tam, gdzie istnieje właściwy system zarządzania środowiskowego (zob. część 4.1), można osiągnąć dalszą redukcję stale osuszanej powierzchni placu do strumienia ścieków pozostałego po procesach. Obejmuje to osuszanie określonych utwardzonych powierzchni, gdzie wycieki są „możliwe, choć niespotykane”. Woda deszczowa z tych powierzchni może być w normalnych warunkach skierowywana od strumienia ścieków pozostałych po procesach, jednak z możliwością użycia sprzętu umożliwiającego przekierowanie zanieczyszczonej wody w stronę strumienia ścieków pozostałych po procesach w chwili wypadku.

#### **Korzyści dla środowiska**

Dzięki technice można osiągnąć redukcję ilości wody, która wiązać się będzie ze ściekami powstałymi po procesach, ograniczenie ryzyka przeciążenia sprzętu do oczyszczania ścieków w okresach silnych opadów oraz kontrolować ryzyko wycieków spłukiwanych do wód powierzchniowych.

#### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Jeśli woda z dachów ma zostać użyta jako źródło wody, konieczne mogą się okazać separatory wody deszczowej.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technika może być stosowana w nowych lub przebudowanych zakładach lub w zakładach, w których remontowane są systemy odwadniania.

### **Ekonomika**

Można ograniczyć koszty oczyszczania ścieków.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Ograniczenie ilości wody, która ma być traktowana jako ścieki pozostałe po procesach.

### **Przykładowe zakłady**

Kilka zakładów w sektorze garbarskim.

## **4.3.2 Zarządzanie wodami technologicznymi**

### **Opis**

Dobre zarządzanie wodami technologicznymi osiąga się dzięki określeniu optymalnej ilości wymaganej dla każdego etapu procesu oraz ustaleniu właściwej ilości z zastosowaniem prostego sprzętu pomiarowego. Mycie partiami obejmuje mycie skór w trakcie obróbki poprzez wprowadzenie wymaganej ilości czystej wody do pojemnika technologicznego oraz wykorzystanie działania pojemnika do uzyskania wymaganego mieszania, w przeciwieństwie do mycia pod bieżącą wodą, w którym wykorzystuje się wpływ i odpływ dużych ilości wody.

### **Opis techniczny**

Pierwszy etap wydajnego zarządzania wodami technologicznymi obejmuje optymalizację zużycia wody oraz obniżenie zużycia chemikaliów stosowanych w procesie i w oczyszczaniu ścieków. Ograniczy to zarówno wymaganą wielkość oczyszczalni ścieków, jak i zużycie energii. Choć ograniczenie zużycia wody nie ogranicza ilości wielu zanieczyszczeń, bardziej wydajne jest oczyszczanie fizykochemiczne skoncentrowanych ścieków. W rezultacie w wielu przypadkach osiąga się redukcję kosztów, choć etapy oczyszczania biologicznego mogą okazać się trudniejsze.

Wydajność procesu uzyskiwana jest dzięki optymalizacji ruchu mechanicznego, dobrej dystrybucji środków chemicznych i kontroli dozowania chemikaliów, pH i temperatury. Są to parametry istotne zarówno dla jakości, jak i wydajnej eksploatacji zakładu. Instalacja wyposażenia i konieczny dostęp to również kluczowe kwestie, które należy rozważyć w kontekście dostarczania wody oraz pełnego natychmiastowego usuwania kąpieli.

Wydajność wykorzystania wody można zwiększyć dzięki większej kontroli ilości wód technologicznych, myciu partiami zamiast mycia pod bieżącą wodą; stosowaniu krótkich kąpieli oraz skutecznemu programowi konserwacji zapobiegawczej i naprawczej. Środki te zostały opisane poniżej.

#### **a. Lepsza kontrola ilości wód technologicznych**

Jak zauważono, w garbarniach o słabym zarządzaniu wodą zaledwie 50% zużywanej wody jest w rzeczywistości wykorzystywane w procesie. Druga połowa jest tracona ze względu na dużą utratę wody bieżącej, przelewanie pojemników, wycieki, nieprzerwany przepływ przez rury oraz zbyt częste czyszczenie podłóg i bębnow. Środki, które należy podjąć w celu ograniczenia niewystarczającego zużycia wody obejmują poważny program szkoleń pracowniczych, wyraźnie zaprezentowany kodeks dobrych praktyk dla operatorów, w tym informacje dotyczące cykli czyszczenia, oraz instalację podstawowego wyposażenia technicznego, np. liczników przepływu i stosunkowo prostych zaworów sprężynowych

#### **b. Mycie partiami a mycie pod bieżącą wodą**

Zużycie wody w procesach płukania różni się istotnie w poszczególnych garbarniach. Mycie pod bieżącą wodą stanowi jedno z głównych źródeł marnowania wody. Kontrola dotycząca poziomu przepływu i koniecznego czasu jest minimalna. Mycie partiami często przynosi oszczędności o wysokości ponad 50% wody ogółem. Dalszą zaletą jest uzyskanie większej jednolitości produktu końcowego.

#### **c. Modyfikacja istniejącego wyposażenia w celu zastosowania krótkich kąpeli**

Technika krótkich kąpeli pozwala na redukcję zużycia wody i oszczędności czasu obróbki we wkładzie chemikaliów ze względu na wyższą skuteczną koncentrację i zwiększone działanie mechaniczne dzięki modyfikacji wyposażenia w celu zastosowania krótkich kąpeli. Dla niektórych etapów procesu osiąga się 40-80% kąpeli zamiast 100-250%.

Dzięki połączeniu mycia partiami i krótkich kąpeli można osiągnąć oszczędności do 70% w porównaniu do procesu konwencjonalnego. Należy jednak zwrócić uwagę na skutki dla wyposażenia i skór. Krótkie kąpiele mogą zwiększyć zużycie elementów bębna i napędu. W procesie czynnikiem chłodzącym jest również woda. Większe są tarcia i przeciążenia mechaniczne w odniesieniu do towarów.

Wykorzystanie bębna jest zasadniczo lepsze niż mieszadeł lub kadzi, które zużywają około 300-1000% kąpeli. Jednak ponieważ nie wszystkie wytwarzane typy skóry mogą być poddawane obróbce w bębnach, niektóre garbarnie nie będą w stanie skorzystać z tej opcji na rzecz ograniczenia zużycia przez nie wody, np. obróbka skór o długiej wełnie musi odbywać się w mieszadłach.

#### **d. Wykorzystanie nowoczesnego sprzętu na potrzeby krótkich kąpeli**

Instalacja nowoczesnych maszyn garbarskich może pozwolić na redukcję zużycia wody o 50% (w porównaniu do procesu konwencjonalnego), a także oszczędności chemikaliów. W zależności od kosztu wody, wysokie koszty maszyn można często uzasadnić możliwą oszczędnością wody i chemikaliów oraz redukcją nakładu chemikaliów. Aby wprowadzić systemy recyklingu, wymagane mogą być jedynie minimalne zmiany, ponieważ większość elementów już posiada wystarczające odprowadzenie.

#### e. Skuteczny program konserwacji zapobiegawczej i naprawczej

Przecieki w rurach i pojemnikach wykorzystywanych w procesach mogą odpowiadać za znaczną utratę wody. Programy konserwacji zapobiegawczej mogą zapobiec utracie, a programy konserwacji naprawczej mogą utratę zminimalizować.

#### Korzyści dla środowiska

Zużycie wody wynoszące około 12-25 m<sup>3</sup>/t (dla skór bydlęcych) można osiągnąć w garbarni, która wprowadzi skuteczną kontrolę techniczną i zasady dobrego administrowania. Wykonalność ekonomiczna, jeśli chodzi o zmianę zużycia do tego poziomu, zależy w ogromnej mierze od kosztu zużycia wody. W Niemczech niektóre garbarnie zużywają 15-20 m<sup>3</sup>/t. Garbarnia w Holandii, która poddaje obróbce (świeże) skóry bydlęce, zużywa około 20 m<sup>3</sup>/t. Na potrzeby obróbki skór cielęcych konieczne jest około 40 m<sup>3</sup>/t, a czasem nawet więcej.

Oszczędności w zużyciu wody same w sobie nie skutkują redukcją zanieczyszczeń, choć przynoszą szereg pozytywnych skutków: oszczędność energii w rezultacie oszczędności ciepłej wody; lepsza absorpcja chemiczna, a co za tym idzie oszczędności chemikaliów wynikają z zastosowania krótszych kąpeli: zastosowanie mycia partiami pozwala na lepszą kontrolę. Ponadto i co ważniejsze, mniejsza ilość ścieków pozwala na zbudowanie oczyszczalni ścieków o mniejszej wydajności na etapach fizykochemicznych lub na zwiększenie wydajności oczyszczania fizykochemicznego w istniejącej oczyszczalni.

#### Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

W tabeli 4.2 przedstawiono minimalne poziomy, do których można zredukować zużycie wody w pojedynczych czynnościach związanych z obróbką. Należy zachować staranność przy obróbce na tych poziomach w celu uniknięcia uszkodzenia produktu w wyniku ścierania.

Tabela 4.2: Minimalne zużycie wody w pojedynczych czynnościach związanych z obróbką

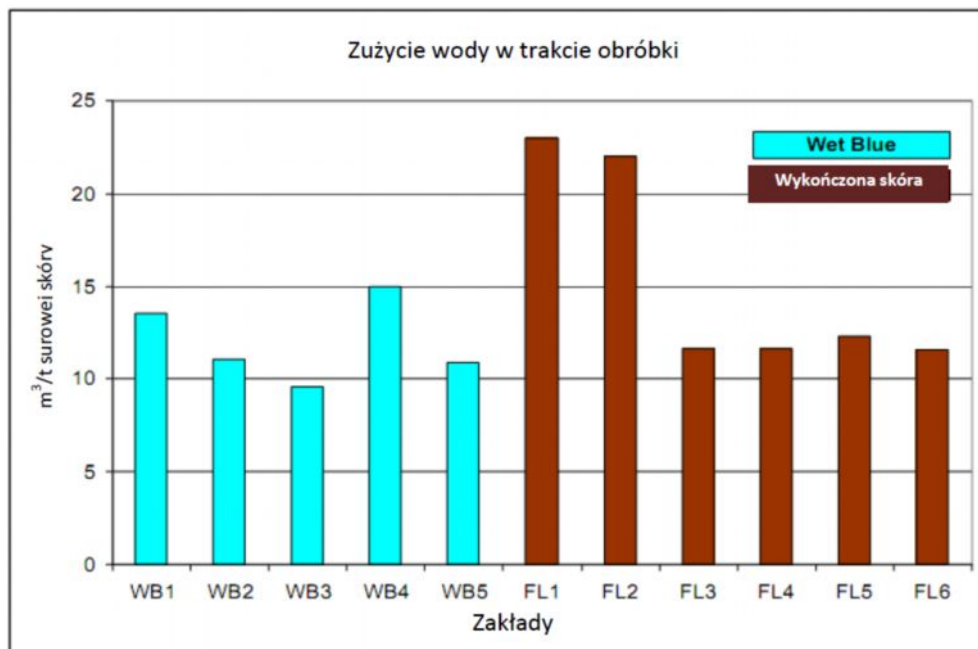
Etap procesu	Zrzut ścieków
	m <sup>3</sup> na tonę surowej skóry
Moczenie	2
Wapniowanie	4,5
Odwapnianie, wytrawianie	2
Garbowanie	0,5
Po garbowaniu	3
Wykończenie	0
Ogółem	12

Źródło:[84, Ludvik J. 2000].

Oprócz wody potrzebnej do pojedynczych czynności związanych z obróbką, pewna ilość wody wykorzystywana jest w suszarkach do pastowania/ próżniowych, do czyszczenia lub do celów sanitarnych i podobnych. Minimalna wymagana ilość wynosi 2-3 m<sup>3</sup> na tonę surowej skóry w warunkach dobrego administrowania. Kolejne 2-3 m<sup>3</sup> wody na tonę potrzebne będzie do obróbki solonych skór (zob. część 4.4.1.1).



Stopień zużycia wody w niektórych działających garbarniach, które zajmują się obróbką skór bydlęcych, został przedstawiony na rys. 4.2. Dane dotyczą przykładowych zakładów w siedmiu różnych państwach członkowskich, wywarzających albo skórę „wet blue”, albo wykończoną z surowych skór bydlęcych.



Rysunek 4.2: Przykłady zużycia wody w obróbce „wet blue” i dla wykończonej skóry

Istnieje niewiele danych dotyczących poziomów, do jakich można zredukować zużycie wody w obróbce skóry owczej w ramach dobrych praktyk. Istnieją dane z IUE, zob. tabela 3.8, jednak przedstawiono tam niższe poziomy [ 152, Hiszpania2010]. Zostały one zestawione w tabeli 4.3 poniżej w odniesieniu do obróbki mokrych, solonych skór owczych, z których wełna usuwana jest w trakcie obróbki. O wiele większe ilości stosowane są w obróbce skór owczych z wełną.

Tabela 4.3: Zużycie wody w obróbce mokrych, solonych skór owczych (wełna usuwana w trakcie obróbki)

Etapy procesu	Zużycie wody litry na skórę miesięcznie średnio
Surowy do piklowania	65 do 80
Piklowanie do wet blue	30 do 55
Etapy po garbowaniu	15 do 45
Ogółem	110 do 180

#### Techniczne aspekty zastosowania

Techniki na rzecz redukcji zużycia wody można wdrożyć zarówno w nowych, jak i istniejących instalacjach. Stosowanie krótkich kąpielei wymaga albo nowego wyposażenia, albo modyfikacji istniejącego.

## **Ekonomika**

Skuteczna kontrola zużycia wody wymagać będzie inwestycji w zautomatyzowanych system dozowania dla wody. Koszt inwestycji zmieści się w granicach około 10 000 euro za automatyczny system dozowania wody, kontrolujący dozowanie wody do 5-8 bębnow [91, Dostawcy2008].

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną podstawą wdrożenia jest redukcja nadmiernego zużycia wody, a co za tym idzie redukcja kosztu zużycia wody. Inną podstawą zwiększenia kontroli zużycia wody (oraz zużycia chemikaliów) jest fakt, że większa kontrola warunków procesu, np. dozowania wody, dozowania chemikaliów, pH oraz kontrola temperatury prowadzić będą do lepszej jakości produktów. Lepsza kontrola procesu i jakości pozwoli na popełnianie mniejszej liczby błędów, a co za tym idzie ograniczy wtórną obróbkę (oszczędności wody, chemikaliów i energii).

### **Przykładowe zakłady**

Wiele zakładów w Europie stosuje techniki redukcji zużycia wody.

### **Literatura przedmiotu**

[84, Ludvik J. 2000] [16, Frentrup 1999] [17, UNEP 1991] [4, Andres 1997].

#### **4.3.3 Wtórne wykorzystanie poszczególnych kąpeli lub oczyszczonych ścieków**

W zależności od czystości surowców, zalewy z głównego moczenia można recyklingować do brudnego moczenia. Popłuczyny z odwapniania (jednak nie te, które zawierają enzymy służące do wytrawiania) również można recyklingować do moczenia. Część drugiego bielienia wapnem można recyklingować i rozpocząć nową zalewę w wapnie. Zalewy w wapnie wraz z recyklingowaną wodą z garbowaniem poprzez piklowanie/chromowe oraz niektóre inne zalewy można recyklingować do moczenia.

Zużycie wody można znacznie zredukować, jednak pozostałości chemikaliów oraz inne pozostałości popłuczyn mogą przysparzać trudności na etapie procesu, do którego są recyklingowane. Mogą też uszkodzić skóry. Oczywiście istnieje wyposażenie techniczne do gromadzenia, czyszczenia i monitorowania, jednak należy podjąć dodatkowe wysiłki, które dla garbarni oznaczają faktyczne zaangażowanie we wtórne użycie wody.

Na potrzeby oceny wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska należy uwzględnić środki biobójcze, zwłaszcza jeśli chodzi o ścieki, oczyszczanie ścieków oraz konsekwencje dla odzyskiwania mizdrowania do utylizacji [33, BLC 1995].

Recykling poszczególnych zalew procesu omówiony został w części 4.3.3.1 i 4.6.3.3.

### 4.3.3.1 Wtórne wykorzystanie oczyszczonych ścieków w procesach moczenia i wapniowania

#### Opis

Oczyszczanie i magazynowanie ścieków do użycia na wczesnych etapach obróbki.

#### Opis techniczny

Na potrzeby wtórnego wykorzystania woda z garbowania i farbowania jest oczyszczana w sedymentatorze i wykorzystywana w moczeniu w bębnie wapniującym oraz jako popłuczyny po wapniowaniu.

Ścieki kwaśne pochodzące z garbowania, dogarbowania, farbowania i natłuszczania są oczyszczane mechanicznie, a następnie alkalizowane i poddawane sedymentacji z dodatkiem polielektrolitów i soli metalu. Oczyszczona w ten sposób woda jest wykorzystywana do moczenia. Popłuczyny sprzed odwapniania są wtórnie wykorzystywane na potrzeby pierwszego etapu płukania po wapniowaniu.

Woda z drugiego płukania po wapniowaniu jest gromadzona, poddawana sedymentacji w kontrolowanej temperaturze w zbiorniku, a następnego dnia wykorzystywana do pierwszego płukania.

Ze względu na duże obciążenie organiczne i siarczkowe, pierwsze płukanie musi zostać oczyszczone i nie może zostać wtórnie wykorzystane w procesie.

#### Korzyści dla środowiska

W wyniku zastosowania tej techniki cyrkulacji wtórnej można osiągnąć oszczędność w postaci około 20% całkowitego zużycia wody.

#### Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Dzięki temu środkowi firma referencyjna była w stanie zredukować zużycie wody słodkiej w moczeniu i wapniowaniu o 60%.

Porównywalne dane operacyjne przed wprowadzeniem środka i po jego wprowadzeniu przedstawiono w tabeli 4.4 (wartości dotyczą całego procesu).

Tabela 4.4: Dane operacyjne dla wtórnego użycia oczyszczonej wody w moczeniu i wapniowaniu

Parametr	Bez wtórnej cyrkulacji wody	Z wtórną cyrkulacją wody
Ścieki	~ 12 m <sup>3</sup> na tonę surowej skóry	~ 9,5 m <sup>3</sup> na tonę surowej skóry
Energia	6,3 GJ na tonę surowej skóry	6,3 GJ na tonę surowej skóry
Chemikalia	~ 450 kg na tonę surowej skóry	~ 450 kg na tonę surowej skóry
Źródło: [114, Niemcy2010].		

#### Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Odkładanie się soli, wzrost temperatury oraz problemy pojawiające się w trakcie oczyszczania biologicznego ścieków.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Można stosować zarówno w nowych, jak i istniejących instalacjach. Firma referencyjna zatrudniająca 90 pracowników wytwarza wysokiej jakości skórę na cholewki butów w procesie ze wszystkimi etapami, począwszy od moczenia, po wykończenie. Wprowadzenie tego środka w firmie nie poskutkowało utratą jakości.

### **Ekonomika**

Koszty inwestycyjne: 298 000 euro. Oszczędności kosztowe: ok. 40 000 euro rocznie. Środek otrzymał wsparcie w wysokości 100 000 euro w ramach programu finansującego „Inicjatywy ekologicznego i zrównoważonego zarządzania zasobami wodnymi Nadrenii Północnej-Westfalii”.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Redukcja zużycia wody dla celów ekonomicznych i środowiskowych.

### **Przykładowy zakład**

Josef Heinen GmbH & Co. Kg, Wegberg.

### **Literatura przedmiotu**

[114, Niemcy 2010] [115, U i Nat Nordrhein Westfalen 2008].

## **4.4 Zaprawianie i przechowywanie**

Skóry zakupione przez garbarnie to materiały gnijące. Gdy dopuści się do ich rozkładu, wydają cuchnący zapach. Rozkład prowadzi do uszkodzenia surowca, co stanowi szczególny problem w przypadku produkcji skór o wysokiej specyfikacji. Prawidłowe zaprawianie i ścisła rotacja zapasów pozwalają wyeliminować zapachy rozkładu.

### **4.4.1.1 Chłodzenie i obróbka świeżych skór.**

#### **Opis**

Skóry nie są konserwowane poprzez solenie. W celu zapobieżenia pogorszeniu jakości skór stosuje się krótki okres dostawy lub przechowywanie w kontrolowanej temperaturze.

#### **Opis techniczny**

Chłodzenie skór uważane jest za krótkoterminową metodę konserwacji, która jest przyjazna dla środowiska przez krótki okres. Chłodzenie oparte na redukcji temperatury skóry do 10-15°C jest stosowane od wielu lat, np. w Australii. Jeśli temperatura chłodzenia zostanie zredukowana do 2°C, skóry mogą być przechowywane przez trzy tygodnie bez uszkodzeń. Temperatury, do których powinno się schładzać skóry zależą od wymaganego czasu konserwacji.

Obróbka schłodzonych skór ma swoje zalety, do których należą:

- w normalnych warunkach do ścieków z moczenia nie przenika sól;
- jakość skór jest lepsza. Są bardziej delikatne i posiadają bardziej regularne części kołnierzowe, dzięki czemu są łatwiejsze w obróbce;
- 1-1,5% lepsza wydajność;
- zredukowany czas moczenia.

Sól pozwala na eliminację niektórych białek, w związku z czym w procesie moczenia dodaje się nieco soli. W celu usunięcia białek, zamiast soli, można użyć enzymów.

#### **Korzyści dla środowiska**

Osiąga się redukcję niemal 100% soli w ściekach z moczenia.

#### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Szybkie schłodzenie pośmiertne jest kluczowe dla skutecznego zastosowania tej techniki. Chłodzenie skór może się odbywać na kilka sposobów:

- poprzez rozłożenie skór natychmiast po oczyszczeniu na czystym marmurowym podłożu, tak aby strona skóry przylegała do chłodnego podłoża;
- poprzez obróbkę skór natychmiast po oczyszczeniu w mikserze zawierającym kawałki lub kostki lodu;

- poprzez wprowadzenie skór natychmiast po oczyszczeniu do zbiornika z wodą schłodzoną glikolem oraz dodanie lodu do pojemnika magazynującego;
- poprzez zastosowanie śniegu CO<sub>2</sub>;
- poprzez zastosowanie schłodzonych elementów magazynujących.

Poniższe informacje pochodzą z garbarni referencyjnej. Zasadniczo nie ma różnic w kosztach transportu świeżych skór czy solonych skór, ponieważ do transportu świeżych (schłodzonych) skór nie jest wymagany schłodzony zbiornik/pojemnik. W przypadku odległości wymagających do 3 godzin transportu, chłodzenie w ogóle nie jest uważane za konieczne. W przypadku dłuższego czasu tranzytu skóry przechowywane są albo w skrzynkach z warstwą kawałków lodu (1-2 łopaty) na każdej skórze, albo tylko w skrzynkach (bez zastosowania kawałków lodu). W chwili dotarcia skór do garbarni, są one przenoszone do chłodni mogącej pomieścić około 1200 skór.

Lepsze metody transportu mają zastosowanie jedynie, gdy rzeźnia (i każdy zaangażowany sprzedawca skór) posiada chłodnię, w której skóry przechowywane są w temperaturze +2°C przed transportem. Skóry muszą być zawieszane i nie mogą siebie dotykać.

Dla tej konkretnej garbarni odległość do dostawców wynosi do 1500 km, a transportem zajmują się podwykonawcy z firm transportowych.

Istnieją jednak pewne ograniczenia w przypadku stosowania krótkoterminowych metod konserwacji.

- Rzeźnia musi znajdować się stosunkowo blisko od garbarni.
- Surowiec musi zostać przetworzony niemal natychmiast (w zależności od metody schładzania, od jednego do dwudziestu dni). Konieczne mogą się okazać strategie na wypadek sytuacji kryzysowej w odniesieniu do zaprawiania dodatkowego materiału.
- Nie można dokonać zakupu surowego zapasu w dużej ilości przy niskich cenach.
- Koszty transportu mogą być wyższe ze względu na ich dodatkową wagę (lód) lub koszt elementów chłodzących.
- Zużycie energii może stać się ogromne w przypadku przechowywania skór przez okres dłuższy niż tydzień.
- System gromadzenia/sprzedaży skór w dowolnym państwie lub regionie może nie być odpowiedni dla metod konserwacji krótkoterminowej. Przykładowo gdy znaczna ilość skór jest importowana lub eksportowana, system może okazać się niepraktyczny/ nierentowny pod względem ekonomicznym.
- Wciąż może okazać się konieczne zastosowanie pewnej ilości zaprawionego materiału na potrzeby złagodzenia modelu dostaw.
- Trudniej jest przygotować jednorodne partie ze względu na ograniczony czas przed obróbką.

Wszystkie powyższe punkty mogą stanąć na przeszkodzie konserwacji krótkoterminowej, ponieważ mogą podnieść koszt surowca. W praktyce chłodzenie może być stosowane we wszystkich państwach, choć w niektórych jest to mniej oszczędne niż w innych.

Niektóre z wyżej wymienionych możliwości w dużej mierze zależą od uwarunkowań lokalnych oraz od dobrego zarządzania nakładami surowych skór.

Ilość wody użytej w obróbce świeżych skór wynosi od 2 do 3 m<sup>3</sup> na tonę mniej niż w obróbce solonych skór [16, Frendrup 1999] [152, Hiszpania 2010].

Zależnie od obowiązującego ustawodawstwa krajowego w sprawie higieny żywności, mogą istnieć lepsze możliwości ponownego użycia odpadów wytworzonych w czasie cyfrowania i mizdrowania.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Chłodzenie i schładzanie wymaga energii.

Według doniesień z Holandii i innych państw, przetwarzanie świeżych skór wymaga większej ilości środków biobójczych.

Hałas wytwarzany przez elementy chłodzące napędzane silnikiem mogą powodować problemy w czasie działania w nocy w niektórych instalacjach. W takich okolicznościach konieczne są ustalenia zapewniające dostawy elektryczności do pojazdów dostawczych.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technika może być stosowana zarówno w odniesieniu do nowych, jak i istniejących instalacji. Możliwość zastosowania ogranicza dostępność świeżych skór.

### **Ekonomika**

Koszty transportu garbarni referencyjnej mieszczą się w granicach od 0,015 do 0,03 euro za kilogram, w zależności od odległości. Koszt maszyny do produkcji lodu nie jest tak wysoki jak inwestycje kapitałowe w elementy chłodzące i chłodnie. Technika uważana jest za realną pod względem ekonomicznym, gdy łańcuch chłodzenia nie jest dłuższy niż 2 dni.

Chłodzenie dwutlenkiem węgla odpowiada potrzebom niewielkich rzeźni. Skóry można poddać szybkiemu schłodzeniu dzięki prostym, ekonomicznym i wydajnym środkom w celu zapewnienia konserwacji przez kilka tygodni. Koszty inwestycyjne są niskie, ponieważ większość firm produkujących skóry jako produkt uboczny posiada chłodnie. W odpowiednio wentylowanych pomieszczeniach, gaz CO<sub>2</sub> nie stanowi ryzyka dla zdrowia ani bezpieczeństwa.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną podstawą wdrożenia w obróbce świeżych skór w garbarniach jest potrzeba ograniczenia zrzutu soli do ścieków.

### **Przykładowe zakłady**

Duża liczba garbarni w Europie wykorzystuje świeże skóry jako surowiec. Liczba garbarni wykorzystujących świeże skóry rośnie ze względu na większy nacisk środowiskowy.

## **Literatura przedmiotu**

[56. Pearson i in. 1999] [16, Frendrup 1999] [90, Tanneries 2008]



## 4.5 Warsztat mokry lub warsztat wapnienia

### 4.5.1 Moczenie

Zgłoszone techniki redukcji emisji obejmują:

- zastosowanie niesolonych skór (zob. część 4.4.1.1).
- zastosowanie czystych skór (zob. część 4.5.1.1).
- odzysk zużytej soli (zob. część 4.5.1.2).
- zastąpienie określonych substancji: środków biobójczych, środków powierzchniowo czynnych (zob. część 4.2.1, 4.2.3 i 4.2.5).
- optymalizację zużycia wody i kontroli procesu (zob. część 4.3.2).

Po podjęciu tych środków, emisje z moczenia można zredukować do poziomów wskazanych w tabeli 4.5.

Tabela 4.5: Zredukowane emisje z moczenia

Parametr na tonę surowej skóry	Jedno stka	Skóry solone (wyliczone w wadze solonej)	Skóry świeże lub schłodzone
Ilość wody	m <sup>3</sup> /t	4	2
Osady ogółem	kg/t	130	45
Ilość zawiesin	kg/t	10	10
BOD <sub>5</sub>	kg/t	10	12
ChZT	kg/t	23	23
Azot całkowity oznaczony metodą Kjeldahla	kg/t	1,5	2
Chlorek (Cl <sup>-</sup> )	kg/t	55	5

Źródło: [16, Frendrup 1999].

Dane w tabeli 4.5 nie obejmując nakładu obornika itd., np. 12 kg substancji stałych, 2 kg BOD<sub>5</sub>, 5 kg ChZT, 0,6 kg azotu całkowitego oznaczonego metodą Kjeldahla na tonę surowej skóry lub więcej. W przypadku użycia detergentu ilość może zazwyczaj wynosić 10 kg na tonę surowej skóry.

#### 4.5.1.1 Stosowanie czystych skór

##### Opis

Układ, w którym u zwierząt przeznaczonych do uboju do zewnętrznej części skóry przylega mniej obornika. W miarę możliwości dzięki formalnemu „systemowi czystych skór”.

##### Opis techniczny

W okresie 1995-2000 zrealizowano kilka projektów współpracy między garbarniami a sprzedawcami skór. Ich celem było zwiększenie czystości skór dostarczanych do garbarni i ograniczenie wpływu na środowisko.

### **Korzyści dla środowiska**

Oprócz poprawy normy jakości skóry, powstaje mniej odpadów i odnotowuje się niższe BOD ścieków.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Sondaż inicjatyw podjętych w Danii, Szwecji, Nowej Zelandii, Australii, Zjednoczonym Królestwie i Holandii wykazał następujące czynniki zapewniające powodzenie:

- łańcuch dostaw powinien być możliwie jak najkrótszy;
- łańcuch dostaw powinien zostać zintegrowany pod względem własności, spółek joint venture i/lub komunikacji;
- ustalenia między rzeźniami i dostawcami, dotyczące gromadzenia/cen powinny być długoterminowe i trwałe (np. miesięczne niż tygodniowe);
- skóry powinny być wyceniane według jakości;
- bodźce zachęcające do wsparcia wysokiej jakości cementują relacje na dłuższą metę poprzez zachęcanie do zapewniania wartości dodanej w obrębie łańcucha, dzięki czemu większe korzyści są dostępne dla wszystkich uczestników łańcucha.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nieznane.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Może nie być wykonalny we wszystkich uwarunkowaniach rynkowych.

### **Ekonomika**

Może obejmować dodatkowe płatności dla dostawców, jednak pozwala uniknąć płatności ukrytych kwot za obornik.

Przesłanki do wdrożenia

Eliminacja zniszczeń spowodowanych przez obornik. Redukcja BOD w ściekach. Umożliwia mizdrowanie zielone.

### **Przykładowe zakłady**

Kilka zakładów na świecie.

### **Literatura przedmiotu**

[41, Różne1998].

## **4.5.1.2 Usuwanie soli**

### **Opis**

Skóry solone na sucho są otwierane do obróbki poprzez strząsanie lub zrzucanie, aby luźne kryształki soli odpadły i nie zostały zabrane do procesu moczenia.

### **Opis techniczny**

Luźna sól może zostać odzyskana poprzez strząsanie. Czynność ta może zostać przeprowadzona mechanicznie z zastosowaniem specjalnie zbudowanego sprzętu. Eliminowane jest około 6-8% oryginalnej zawartości soli ze skóry, co odpowiada około 5% całkowitego zrztu soli z garbarni.

Wtórne wykorzystanie soli może się okazać problematyczne ze względu na zanieczyszczenie (bakterie, materiały organiczne). Sól może okazać się zbyt brudna do wykorzystania w zalewie piklowej bez sterylizacji w wysokiej temperaturze. Mechaniczne strząsanie soli może wpłynąć na jakość skór, ponieważ kryształki soli mogą porysować lub pozostawić otarcia ziaren w czasie bębnowania.

### **Korzyści dla środowiska**

Ogólny poziom emisji soli ogranicza się do soli rozpuszczonej w surowcu. Odzyskuje się około 5% soli znalezionej zazwyczaj w strumieniach ścieków.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

W celu sprawdzenia skuteczności techniki, poddawana obróbce partia skór może zostać poddana ponownemu strząsaniu, a utrata wagi nie może przekroczyć 1%.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Główną wadą jest usuwanie soli. Składowanie soli stałej na składowisku nie jest rozwiązaniem dobrym dla środowiska (wysoka rozpuszczalność), w związku z czym w niektórych państwach członkowskich jest to zabronione.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technika ma zastosowanie zarówno do nowych, jak i istniejących zakładów. Technika wymaga instalacji wyposażenia do usuwania soli, które jest dostępne na rynku. Główną barierą na drodze do wdrożenia techniki może być użycie odzyskanej soli. Centralne systemy odbioru zostały wdrożone w grupach garbarni we Włoszech (Arzignano). Koszt odbioru i usunięcia soli jest wliczony w koszt oczyszczania wody.

### **Ekonomika**

Koszt odzyskiwania soli jest wysoki w porównaniu do kosztu świeżej soli. Technika wymaga inwestycji w wyposażenie do odsalania. Gdy dochodzi do tego sterylizacja na potrzeby wtórnego wykorzystania, koszty paliwa mogą być wysokie.

## **Przesłanki do wdrożenia**

Przyczyny środowiskowe stanowią podstawę wykorzystania tej techniki, zwłaszcza ograniczenie ilości soli w procesie moczenia, a co za tym idzie ograniczenie soli w ściekach z garbarni.

## **Przykładowe zakłady**

Garbarnie w okolicy Arzignano (Włochy).

## **Literatura przedmiotu**

[56, Pearson i in. 1999] [16, Frendrup 1999] [96, Tinti 2008].

## **4.5.2 Mizdrowanie zielone**

### **Opis**

Proces mizdrowania stosowany jest na początkowym etapie obróbki.

### **Opis techniczny**

Mizdrowanie zielone realizowane jest albo przed obróbką, albo tuż po moczeniu, inaczej niż w przypadku mizdrowania skór, które realizowane jest po wapniowaniu.

Odpady z mizdrowania można sprzedawać do zakładów utylizacyjnych albo garbarnia może posiadać zakład, w którym odpady z mizdrowania są przetwarzane w celu uzyskania białka hydrolizowanego. Podejmując decyzję o przystąpieniu do mizdrowania zielonego lub mizdrowania skór, istotne jest uwzględnienie specyfikacji zakładu utylizacyjnego lub możliwości zakładu na miejscu.

Podstawowa maszyna służąca do mizdrowania jest taka sama do mizdrowania zielonego, jak i mizdrowania po wapniowaniu. Jednak należy zainstalować cylinder usuwający nawóz w celu usunięcia nawozu ze skór przed przystąpieniem do mizdrowania, jeśli realizowane jest mizdrowanie zielone.

### **Korzyści dla środowiska**

Mizdrowania są pozbawione środków odwapniających i odwłaszających. Mizdrowanie na tym etapie pozwala na szybszą i bardziej jednolitą penetrację chemikaliów w skórze.

Przy zastosowaniu mizdrowania zielonego (i gdy nie jest wymagane wtórne mizdrowanie), zużycie chemikaliów i wody w warsztacie mokrym ogranicza się o 10-20% [56, Pearson i in. 1999]. W rezultacie ograniczona zostaje ilość ścieków na etapie odwłaszania i odwapniania.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Proces jest trudny i istnieje ryzyko uszkodzenia skór ze względu na różnice w grubości surowej skóry w wyniku nierównej długości włosa lub przylegającego obornika, których maszyna do mizdrowania nie potrafi zidentyfikować. Mizdrowanie zielone wymaga dobrze ustawionej maszyny, której ostrza są dokładnie dostosowane, w celu uniknięcia etapu dalszego mizdrowania po wapniowaniu.

Mizdrowanie zielone może okazać się również skomplikowane lub niemożliwe, gdy obornik, zanieczyszczenia itd. nie zostaną usunięte w wystarczającym stopniu poprzez mycie i moczenie. Gdy

mycie okaże się niewystarczające, konieczne jest czasem użycie maszyny również do usunięcia obornika. Jednak, gdy na skórach znajduje się znaczna ilość suchego obornika, jego usuwanie może okazać się niewykonalne ze względu na uszkodzenie skór (uszkodzenie kulką obornika). [16. Frendrup 1999].

Dalsze mizdrowanie po wapniowaniu (podwójne mizdrowanie) zazwyczaj jest konieczne. Jeśli konieczna jest ta dodatkowa czynność, wówczas mizdrowanie zielone staje się niepożądaną techniką, charakteryzującą się istotnymi wadami pod względem produkcji, ponieważ wymaga dodatkowego etapu procesu. Skóry muszą być wyjęte z pojemnika technologicznego po moczeniu na potrzeby mizdrowania, a następnie z powrotem umieszczone w pojemniku technologicznym na potrzeby odwłazania i wapniowania.

Skóry są gromadzone i przechowywane oddzielnie od frakcji ścieków i można je poddać takiej samej obróbce, jak odpady z cyplowania surowej skóry (kontrolowanej na mocy rozporządzenia w sprawie produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego (WE) nr 1069/2009) [161. UE 2009].

Tłuszcze w wodzie wykorzystywanej do mizdrowania zielonego można usunąć w łatwiejszy sposób, korzystając z wody zimnej. Zakład utylizacyjny może nie wyrażać chęci obróbki tego materiału ze względu na wyższe koszty energii, które zostałyby poniesione wskutek odparowywania wody. Skóry można poddawać obróbce w łój w garbarni, gdy na jej terenie dokonano instalacji zakładu odzyskiwania łaju.

Technika ta może być stosowana zarówno w odniesieniu do nowych, jak i istniejących zakładów. Modernizacja jest z pewnością bardziej wykonalna pod względem ekonomicznym w przypadku zmiany etapów procesu, ponieważ na potrzeby mizdrowania zielonego muszą być zainstalowane nowe maszyny.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Gdy uszkodzenie skóry w czasie mizdrowania zielonego ogranicza ilość wytworzonej przydatnej skóry, można dojść do eliminacji korzyści dla środowiska.

Liczba skór wytworzonych w trakcie mizdrowania zielonego jest zdecydowanie niższa niż w przypadku mizdrowania skór, ponieważ wytwarzane jest tylko 120-150 kg surowej skóry na tonę. Skóry odznaczają się niższą zawartością wody i są łatwiejsze i tańsze w obróbce w zakładzie utylizacji. Mizdrowanie zielone zaś jest bardziej podatne na gnicie niż mizdrowanie skór. Mizdrowanie zielone, w przeciwieństwie do niektórych przypadków mizdrowania skór, podlega ograniczeniom na mocy rozporządzenia w sprawie produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego.

Choć jakość łaju odzyskanego w wyniku mizdrowania zielonego jest wyższa niż w przypadku mizdrowania skór, jego zastosowanie lub usuwanie może okazać się bardziej ograniczone w przypadku zastosowania środków biobójczych. Podlega ono również kontroli na mocy rozporządzenia w sprawie produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego.

## **Techniczne aspekty zastosowania**

Okoliczności, w których technika może być skutecznie stosowana są ograniczone, co zostało stwierdzone powyżej. Jej zastosowanie jest stopniowo wycofywane w garbarniach w Niemczech, które wcześniej ją stosowały.

## **Ekonomika**

Koszty inwestycyjne nowej maszyny do mizdrowania mieszczą się w granicach ok. 130 000 euro [91. Dostawcy 2008]. Koszt będzie mniej więcej taki sam, jak dla maszyny do mizdrowania przystosowanej do mizdrowania zielonego po mizdrowaniu skór. Należy również wliczyć koszt cylindra do usuwania nawozu. W przypadku niektórych surowców, uszkodzenia skór mogą wykluczać technikę z przyczyn ekonomicznych.

## **Przesłanki do wdrożenia**

Technika jest zazwyczaj wprowadzana ze względów środowiskowych.

## **Zakład referencyjny:**

Szereg garbarni stosujących mizdrowanie zielone.

## **Literatura przedmiotu**

[56. Pearson i in. 1999] [16. Frendrup 1999] [91. Dostawcy 2008].

### **4.5.3 Odwłaszanie i wapnowanie**

Techniki ograniczania emisji z tych etapów produkcji są następujące:

- techniki nieuszkadzające włosa
- ograniczenie zużycia siarczanów
- recykling zużytych roztworów siarczanów
- usuwanie siarczanów ze ścieków.

Powyższe techniki omówiono w częściach 4.5.3.1 – 4.5.3.3.

#### **4.5.3.1 Techniki nieuszkadzające włosa**

##### **Opis**

Odwłaszanie odbywa się poprzez rozpuszczanie cebulki, nie całych włosów. Pozostałe włosy są odcedzane ze ścieku. Koncentracja produktów rozkładu włosa w ścieku zostaje w ten sposób ograniczona.

##### **Opis techniczny**

Technika nieuszkadzająca włosa została opracowana w szczególności do garbowania skór bydlęcych. Włosy są usuwane z mieszków bez rozdrabniania i nie niszczą rdzenia włosa. System cyrkulacji wtórnej z ekranem wykorzystuje się do oddzielenia nienaruszonych włosów. Odzyskane włosy mogą

stać się dodatkowym strumieniem odpadów, dla którego należy znaleźć wykorzystanie lub sposób przetwarzania, zamiast usuwać je do ścieku. Dzięki zastosowaniu powyższej techniki poziom ciał stałych i BZT. Włos powoduje wysoką zawartość składników organicznych, co z kolei zwiększa produkcję osadu.

Techniki odwłazania nieuszkodzające włosa wykorzystują różnicę reakcji chemicznych białka keratyny i kolagenu. Kolagen jest białkiem budującym skórę, keratyna natomiast jest nierozpuszczalnym białkiem zawierającym cysteinę, głównym składnikiem włosa i wełny oraz starszych (górných) warstw skóry. Keratyna stabilizuje się mostkami dwusiarczkowymi (-S-S-). W pełni rozwinięta keratyna we włosach, paznokciach i górnych warstwach epidermy jest wysoce odporna na działanie czynników biologicznych lub chemicznych, z wyjątkiem siarczków, które rozbijają mostki dwusiarczkowe. Oporność keratyny na rozkład chemiczny może być znacznie wzmocniona dzięki immunizacji: poddaniu działaniu alkaliów, ale bez siarczków. Alkalia przekształcają mostki siarczkowe w inne, wysoce odporne wiązania trioeterowe. Dojrzała keratyna immunizuje się znacznie łatwiej, niż niedojrzała. To zwiększa różnicę degradowalności pomiędzy włosem a jego cebulką, upraszczając techniki odwłazania nieuszkodzające włosa. Immunizację można osiągnąć przy wykorzystaniu wodorotlenku sodu, lub wodorotlenku wapnia. Zajmuje ona przeważnie od 1 do 1,5 h. Większość komercyjnych systemów odwłazania oszczędzającego włos opiera się na immunizacji.

Na rynku dostępnych jest kilkanaście komercyjnych technik nieuszkodzających włosa. Chociaż techniki te nie nadają się do wszystkich typów surowych skór i produktów skórzanych, korzysta się z nich przy wyrobie skór wysokiej jakości. We Włoszech technikę tę stosuje się do wyrobu skór bydlęcych na obuwiu, produktów skórzanych i tapicerki, ale nie do skór bydlęcych wykorzystywanych do produkcji skóry na zelówki lub skór kozich.

Technologia oszczędzająca włos stosowana do skór owczych, tzw. odwłazanie skóry wapnem, polega na zastosowaniu półpłynnej pasty na wewnętrzną stronę skóry. Pasta stanowi mieszaninę substancji bazowej (kaolinu lub innej) zawierającej siarczki i wapień. Obróbka odbywa się w ciepłym pomieszczeniu (max. 30°C) i trwa kilkanaście godzin. Odwłazanie skóry wapnem skór owczych nie zostanie omówione w tej części.

Najlepiej jak najszybciej odcedzić usunięte włosy, co pomaga ograniczyć wykorzystanie COD i azotu w produkcji. Proces ten może być uznany za czystsza technologię, jeżeli włosy zostaną zutyliżowane, nawet, jako źródło azotu. W garbarniach rutynowo wykorzystuje się kilkanaście metod nieuszkodzających włosa. Nie pozwalają one na uzyskanie pełnego efektu, ponieważ każda zawiera krok rozpuszczający włos, w celu usunięcia pojedynczych krótkich włosków, pozostałych po procesie [99, IUE 2006].

Współczesne techniki odwłazania nieuszkodzające włos wykorzystują specjalny sprzęt do recyrkulacji roztworu i oddzielenia włosów. Oddzielanie włosa odbywa się najczęściej jednocześnie z jego oddzielaniem, by zminimalizować degradację włosa. Do użytku komercyjnego dostępne są zbiorniki wyposażone w system recyrkulacji, a także regulacji temperatury i kwasowości. Płyn jest wypompowywany ze zbiornika i wprowadzany ponownie przez wewnętrzny rurociąg, wprowadzany do zbiornika przez oś jego obrotu. System recyrkulacji i filtrowania może być dopasowany do zbiorników już będących w użyciu o ile osie obrotu zbiorników mogą być wykorzystane do cyrkulacji płynów. Innym rozwiązaniem jest filtracja, po odpompowaniu płynu i oddzieleniu go od osadów w

osobnym zbiorniku, przed ponownym wprowadzeniem do zbiornika do odwłazania. W tym przypadku, możliwe jest wykorzystanie jednej jednostki filtrującej do kilku zbiorników.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska, które można osiągnąć przy wykorzystaniu tej techniki są następujące:

- ograniczenie stężenia substancji organicznych w wodach ściekowych
- mniejsze stężenie osadów do przetwarzania lub usuwania
- oszczędność chemikaliów do oczyszczania wód ściekowych.

Tabela 4.6 pokazuje ograniczenia emisji osiągnięte dzięki technologii nieuszkodzającej włosa, w połączeniu lub nie z recyklingiem i filtrowaniem roztworu.

*Tabela 4.6.: Ograniczenie emisji z odwłazania oszczędzającego włos w porównaniu do technik niszczących włos*

Ścieki z odwłazania oszczędzającego włos <sup>(1)</sup>		% ograniczeń w porównaniu z odwłazaniem niszczącym włos	
Parametry emisji	kg/tonę surowej skóry	W płynie do odwłazania <sup>(1)</sup>	W ściekach garbarskich ogółem
Całkowita zawartość substancji stałych	60	30	8
Zawiesina	15	70	43
BZT <sub>5</sub>	20	50	28
ChZT	50	50	28
TKN	2.5	55	22
Azot amonowy	0.2	25	2
Siarczek (jako S <sup>2-</sup> )	0,6 - 1,2	50 - 60 <sup>(2)</sup>	50 - 60 <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> w tym wody ściekowe z mycia  
<sup>(2)</sup> Redukcja (w %) ścieków jest większa, niż odpowiadająca redukcja dawki.  
 Źródło: [86, Frendrup 2000].

Usuwanie siarczków wskazane w tabeli jest równoważne z 15-30 mg/l w wodach ściekowych ogółem (przy zużyciu wody 40 m<sup>3</sup> na tonę surowej skóry). Odpady w wodach ściekowych różnią się znacznie w zależności od warunków przetwarzania, rzeczywiste wyniki mogą być lepsze lub gorsze od wskazanych w tabeli [ 86, Frendrup 2000].

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Objętość osadu z oczyszczalni ścieków zostaje ograniczona o 15-30% (dane z niemieckiej garbarni, stanowiącej punkt odniesienia). [16, Frendrup 1999] donosi o ograniczeniu ilości suchej materii osadu do 100-110 kg na tonę surowej skóry.



Ilość odzyskanych włosów waha się od 30 – 50 kg suchego włosa na tonę surowej skóry bydłowej do ponad 100 kg na tonę skór cielęcych, owczych lub kozich [16 Frentrup 1999]. Chociaż trudno znaleźć gospodarczą niszę, włosy mogą być użyte powtórnie jako wypełnienie lub nawóz (niski współczynnik uwalniania azotu). Zob. część 4.11.1.

Techniki nieuszkodzające włosa dla skór bydłowych są dobrze znane, wymagają jednak precyzyjnych warunków stosowania i kontroli. Przykładowy zakład w Szwecji wdrożył technikę oszczędzającą włos z końcem 1998 r. w całej produkcji. Lokalny rolnik używa odzyskanych włosów jako nawozu.

Proces jest trzystopniowy, zakończony płukaniem, jak opisano w tabeli 4.7.

*Tabela 4.7: Odwłazanie bez uszkodzania włosów*

<b>Immunizacja</b>	100-150% wody Dodać 1 – 1.5% czynnika rozpuszczającego (na podstawie np. nieorganicznych związków siarki) lub 1.5% wapna 45 – 60 minut
<b>Odwłazanie</b>	Dodać 1% NaHS (60 %) Po 1 -2 godz. oddzielanie włosa
<b>Powtórne wykorzystanie wapna</b>	Dodać wody do 180 – 200% Dodać 2% wapna. Poddawać działaniu przez 60 minut. Osuszyć zbiornik
<b>Płukanie</b>	Dodać 100-200% wody

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Po oddzieleniu włosy stanowią dla garbarzy problem, ze względu na konieczność pozbycia się stałego produktu ubocznego. Jeżeli nie ma możliwości odzyskania, należy uzyskać równowagę pomiędzy oszczędnościami wód ściekowych, usuwaniem włosów (niezależnie od innych osadów ściekowych) oraz różnymi substancjami chemicznymi, wykorzystanymi w procesie z jednej strony, z drugiej natomiast, procesem bez usuwania włosów (wysokie BZT w płynach, duże ilości osadów).

#### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technologia bez uszkodzania włosa jest stosowana najczęściej wtedy, kiedy istnieją możliwości utylizacji (lub powtórnego wykorzystania) włosów. Tam, gdzie utylizacja włosów stanowi problem, a oczyszczalnia ścieków może przyjąć wysoką zawartość substancji organicznych powstałych w wyniku rozkładu włosa, zastosowanie techniki nieuszkodzającej włosa jest ograniczone.

#### **Ekonomika**

Wpływ ekonomiczny składników jednokosztowych może być bardzo zróżnicowany, w szczególności koszt utylizacji włosów (lub dochód z ich sprzedaży) oraz oszczędności w kosztach oczyszczania ścieków oraz utylizacji osadów w pobliskich zakładach utylizacji odpadów.

Jeżeli jest rynek dla odzyskanych włosów, przyczynia się do rentowności gospodarczej tej techniki. W praktyce istnieje kilka opcji powtórnego wykorzystania odzyskanych włosów bydłowych (zob. część 4.11.1.). Kiedy w procesie nieuszkodzającym włosów wykorzystuje się enzymy, włosy nie nadają się już do produkcji filcu.

Wełna owcza i włosy kozie łatwiej sprzedać [8, Higham 1994].

Technika wymaga inwestycji kapitałowych w już istniejące garbarnie. Koszty inwestycji dla zbiornika (drewnianego o wymiarach 4 x 4 metry) wyposażonego w system odzyskiwania wody oraz filtr do usuwania włosów wynoszą około 100 000 – 130 000 euro [91, Dostawcy 2008]. Oprócz tych kosztów, pojawiają się również koszty betonowych fundamentów.

Istniejący zbiornik może być przebudowany i wyposażony w kanały oraz systemy płukania odzyskujące wodę, by oddzielić włosy. Koszt waha się w granicach 5 000- 10 000 euro [91, Dostawcy 2008].

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Główne przesłanki do wdrożenia technik odwłazania nieuszkodzających włosa to wymogi w zakresie ochrony środowiska oraz chęć ograniczenia kosztów oczyszczania wód ściekowych.

#### **Przykładowe zakłady**

Elmo Sweden AB, Rino Mastrotto Group - Division Calbe (Włochy), Lapuan Nahka (Finlandia).

#### **Literatura przedmiotu**

[33, BLC 1995] [3, Andres 1995] [27, BASF 1997] [16, Frendrup 1999] [17, UNEP 1991] [8, Higham 1994] [86, Frendrup 2000] [88, Niemcy 1997].

### **4.5.3.2 Ograniczenie zużycia siarczków (odwłazanie przy niskiej zawartości siarczków)**

#### **Opis**

Ilość nieorganicznych siarczków wykorzystanych do odwłazania zostaje ograniczona dzięki zastąpieniu ich przez związki organiczne lub preparaty enzymatyczne w części procesu.

#### **Opis techniczny**

Całkowite zastąpienie siarczków wykorzystanych jako substancja odwłazająca nie jest obecnie możliwe do zastosowania w praktyce, jednak ich użycie można znacznie ograniczyć [27, BASF 1997] [16, Frendrup 1999] [8, Higham 1994]. W skórach owczych konieczna poprawa jakości wełny jako produktu ubocznego ogranicza redukcję zużycia siarczków w odwłazaniu.

W komercyjnych systemach odwłazania wykorzystuje się pewną ilość organicznych związków siarczków w tym tioglikolany, pochodne tiomocznika, w szczególności merkaptoetanol. Wszystkie są silnymi środkami rozkładającymi o działaniu identycznym, jak siarczki. Korzyści z ich wykorzystania są takie, że znacznie ograniczają one zużycie siarczków i ich zawartość w wodach ściekowych.

Enzymy i aminy mogą być dodane w celu ułatwienia odwłazania i ograniczenia zużycia siarczków [15, Hiszpania 1997]. [17, UNEP 1991]. Połączenie enzymów z siarczkami wykorzystuje się do bardziej skutecznego usuwania włosów. Włosy muszą być usuwane stale, by zapobiegać ich rozpuszczaniu w płynie. Wykorzystanie enzymów w tej technice może doprowadzić do zniszczenia lica skóry.

Dla skór owczych nie jest możliwe częściowe zastąpienie siarczków tiolami, aminami lub enzymami w procesie odwłazniania skóry wapnem.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Zużycie i wydalanie siarczków do wód ściekowych przy użyciu komercyjnych systemów o niskiej zawartości siarki ulega ograniczeniu o 40-70% [37, Włochy 1998]

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Dawki siarczków różnią się w zależności od zastosowanej techniki odwłazniania, jak pokazano w tabeli 4.8.

*Tabela 4.8: Dawki siarczków w różnych komercyjnych technikach odwłazniania*

<b>Metoda</b>	<b>Kg siarczków na tonę surowej skóry</b>
<b>Odwłaznianie przy użyciu siarczków wapna rozpuszczające włos</b>	<b>kg/t</b>
Odwłaznianie przy użyciu siarczków wapna rozpuszczające włos, dawka minimalna	2,5 - 4,0
Odwłaznianie przy użyciu siarczków wapna rozpuszczające włos, dawka standardowa	3,7 - 7,5
Minimalna dawka do odwłazniania siarczkami	0,6 - 1,2
<b>Odwłaznianie przy użyciu siarczków wapna nieuszkodzające włosa</b>	
Europejska garbarnia	3,7
Australijska metoda NaHS	4,7
Kanadyjska metoda NaHS/aminy	10,9 (5,4 - 8,1)
Europejska garbarnia	3,7
<b>Związki tioli</b>	
Merkaptoetanol	2,5-5,1
Kwas merkaptooctowy	5,0 (3,7 - 6,2)
Kwas merkaptooctowy (Argentyna)	3,7 - 3,8
Kwas merkaptooctowy z odzyskiwaniem	3,0
Kwas merkaptooctowy i wodorotlenek sodu	2,4
Dwutlenek tiomocznika – skóry bydłce	2,0 - 3,0
Dwutlenek tiomocznika – skóry cielęce	2,5 - 3,3
Kwas merkaptooctowy z czynnikiem rozpuszczającym	3,0 - 3,7
Odwłaznianie z wykorzystaniem enzymów	2,5 - 4,0
Polisacharydy	4,9
<i>Źródło: [86, Frentrup 2000].</i>	

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nie zaobserwowano niekorzystnych efektów wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska przy użyciu organicznych związków siarki. Kiedy wykorzystuje się enzymy,

rośnie zużycie wody, ponieważ wymagane jest dodatkowe płukanie w celu zablokowania aktywności enzymatycznej. Włós uzyskany w tej technologii nie nadaje się do produkcji filcu.

Wykorzystanie systemu wapnowania będzie miało pozytywne skutki na bezpieczeństwo pracy, ze względu na ograniczenie ryzyka powstawania siarkowodoru.

#### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę tę można stosować zarówno w nowych, jak i w istniejących zakładach. Systemy o niskiej zawartości siarczków mogą być wykorzystane w procesach wapnowania nieuszkodzających włosa lub w procesach niszczących włos. Dodatkowe użycie enzymów nie dotyczy garbarni produkujących wyprawioną skórę o widocznym licu (na przykład skórę anilinową).

#### **Ekonomika**

Organiczne związki tiolowe są znacznie droższe od siarczków. Z przyczyn ekonomicznych związki tiolowe są zwykle wykorzystywane łącznie z nieorganicznymi siarczkami.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną przesłanką do wdrożenia jest ograniczenie zużycia siarczków oraz zawartości siarczków w wodach ściekowych.

Kwestie związane z bezpieczeństwem pracy mogą również przemawiać za zastosowaniem tej techniki, ze względu na ograniczenie ryzyka powstawania siarkowodoru. Czynniki te nie powinien być przeszacowany, ponieważ przy użyciu tej techniki stosuje się środki zapobiegające wydzielaniu wolnych tiolów.

#### **Przykładowe zakłady**

W UE kilkanaście firm stosuje systemy o niskiej zawartości siarczków.

#### **Literatura przedmiotu**

[37, Włochy 1998] [16, Frendrup 1999] [8, Higham 1994] [27, BASF 1997] [86, Frendrup 2000].

### **4.5.3.3. Zapobieganie emisji H<sub>2</sub>S z wycieków**

#### **Opis**

Kontrola kwasowości wycieków i oczyszczanie w celu usunięcia siarczków.

#### **Opis techniczny**

Wycieki z procesów odwłazania i wapnowania zawierają wysokie stężenie związków siarki pochodzących z siarczków sodu wykorzystywanych w odwłazaniu. Jeżeli pH wycieków spada poniżej 9.5, dochodzi do powstawania siarkowodoru. Ługi te mogą być utleniane (biologicznie lub poprzez dodanie substancji chemicznych z wykorzystaniem siarczanu manganu jako katalizatora) przed ich zmieszaniem z wyciekami kwasu lub wpuszczeniem do zbiornika do mieszania o pH 8,5 – 9.

Powszechną praktyką jest oczyszczanie wycieków zawierających siarczki z warsztatu mokrego oddzielnie, by ograniczyć poziom siarczków w oczyszczalni ścieków, oraz by zapobiec produkcji siarkowodoru przy mieszaniu kwaśnych wycieków z wyciekami zawierającymi siarczki.

Jeżeli wycieki zawierające siarczki mają być zmieszane z wyciekami kwaśnymi lub neutralnymi przed pełnym utlenieniem siarczków, mieszanie musi odbywać się w zamkniętym zbiorniku, z odsysem powietrza przy użyciu filtra węglowego lub płuczki wieżowej przy zastosowaniu nadtlenu wodoru lub alkalicznego podchlorynu sodu.

Usuwanie siarczków z wycieków omówiono w części 4.9.2.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Środki ostrożności stosowane by uniknąć powstawania lub wydzielania siarkowodoru podejmuje się ze względu na następujące przesłanki:

- By uniknąć stężenia toksycznych gazów w obrębie garbarni;
- by zapobiec emisji siarkowodoru jako czynnika zanieczyszczającego powietrze;
- by ograniczyć drażniące zapachy, które mogą powstawać przy bardzo niskim stężeniu H<sub>2</sub>S.

### **Przykładowe zakłady**

Wiele garbarni w Europie podejmuje działania mające na celu ograniczenie powstawania i uwalniania siarkowodoru.

### **Literatura przedmiotu**

[17, UNEP 1991] [56, Pearson i in. 1999] [72, Niemcy 2000] [90, Tanneries 2008].

## **4.5.4 Dwojenie wapnem**

### **Opis**

Operację dwojenia przeprowadza się na wczesnym etapie obróbki, tak aby uzyskać niegarbowany produkt uboczny.

### **Opis techniczny**

Dwojenie jest mechanicznym procesem, w którym skórę dzieli się poziomo na zewnętrzną dwoinę licową i dwoinę mizdrową (czasem również środkową warstwę). Dwojenie może mieć miejsce albo po wapnowaniu (dwojenie wapnem) lub po zastosowaniu brzeczek chromowych, w obróbce surowca do stanu mokrego wygarbowanego (wet blue).

W wielu przypadkach dwojenie wapnowanych skór jest bardziej przyjazne dla środowiska niż dwojenie po obróbce garbarskiej (dwojenie niebieskie).

W świetle trudności z poprawą jakości odpadów po dwojeniu przy garbowaniu z użyciem chromu, dwojenie wapnem może być uznane za czystsza technologię, gdyż prowadzi do oszczędności chromu i powstania produktów ubocznych, które mogą zostać wykorzystane do opakowań na żywność lub do produkcji żelatyny [99, IUE 2006].

Dwojenie wapnem ma kilka korzyści w porównaniu z dwojeniem po obróbce garbarskiej lub z wykorzystaniem materiałów typu „crust”:

- powierzchnia jest lepszej jakości w porównaniu z dwojeniem na niebiesko ze względu na maksymalne rozluźnienie powierzchni lica;
- zużycie chemiczne w następujących procesach obróbki na mokro jest ograniczone;
- czas obróbki ulega skróceniu ze względu na ograniczenie ogólnej grubości skór;
- elastyczność w zakresie różnych technik garbarskich na warstwie licowej i mizdrowej.

Z drugiej strony, golizna wapnowana jest trudniejsza w obróbce niż skóry po obróbce garbarskiej lub skóry typu „Crust”, natomiast dokładność dwojenia wapnem nie jest tak duża, jak przy dwojeniu garbarskim. Inną wadą jest fakt, że obróbka wapnowanej golizny z pH 12 wymaga więcej środków bezpieczeństwa, niż obróbka golizny garbowanej na mokro – niebiesko.

Skóry bydlęce wykorzystane do produkcji tapicerki lub skór do wyposażenia wnętrza samochodów są przeważnie dwojone wapnem. Powstała w ten sposób golizna będzie miała nierówną powierzchnię ze względu na nierównomierne puchnięcie w procesie wapnowania, będzie wymagać również dodatkowego strugania, by osiągnąć pożądaną grubość końcową.

Dwoina mizdrowa powstała w dwojeniu wapnem może zostać wykorzystana do przetwarzania na skórę lub do produkcji wyrobów kolagenowych (produkcja żelatyny: żelatyna, opakowania na żywność, gryzaki dla psów). Regulacje mogą ograniczyć użycie zielonych i wapnowanych dwoin, jeżeli zawierają związki bakteriobójcze, lub chemiczne inne, niż siarczki i wapno.

Dwojenie na więcej, niż jednym etapie produkcji wymaga różnych maszyn do dwojenia.

### **Korzyści dla środowiska**

Zużycie związków chemicznych i wody w następujących procesach jest ograniczone, ponieważ tylko części skór do produkcji skóry są poddawane obróbce. Oszczędności chemikaliów na metr kwadratowy wyprodukowanej skóry w procesie pomiędzy wapnowaniem a struganiem są bezpośrednio proporcjonalne do wagi odpadów z dwojenia wapnem [33, BLC 1995].

Osiąga się ograniczenie stałych odpadów garbarskich.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Dwojenie wapnem ogranicza odwapnianie CO<sub>2</sub>, ponieważ zmniejsza grubość skór (zob. część 4.5.5.1).

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Ilość odpadów oraz powiązane możliwości ich oczyszczania są bez wątpienia powiązane z wyborem procedury, tj. czy dwojenie ma miejsce w obróbce garbarskiej, czy też nie. Możliwości utylizacji dwoin garbarskich zbyt cienkich na produkcję skór są ograniczone, skóry te przeważnie poddawane są utylizacji. Jednak mogą być również wykorzystane do produkcji nawozu lub materiałów włóknistych, jeżeli dostępne są rynki tego typu. W niektórych państwach członkowskich mogą istnieć ścieżki recyklingu dostępne dla odpadów z dwojenia, obrabianych bez użycia chromu.

Skóry dwojone wapnem mogą wymagać więcej strugania niż skóry po obróbce garbarskiej, ponieważ dwojenie wapnem nie jest tak dokładne, jak dwojenie garbarskie. Może to prowadzić do większych ilości odpadów ze strugania przy wykorzystaniu dwojenia wapnem. Zatem, kiedy niezbędna jest bardziej jednolita i dokładna grubość produktu końcowego, dwojenie wapnem nie jest najbardziej przyjazną środowisku metodą. Ponadto przy relatywnie cienkich skórkach dwojenie wapnem może prowadzić do utraty powierzchni dwoiny. W tych przypadkach dwojenie w obróbce garbarskiej może prowadzić do mniejszych strat, gdyż dwoina może zostać przetworzona na skórę.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technika ma zastosowanie zarówno do nowych, jak i już istniejących instalacji, może jednak wymagać zakupu lub modyfikacji maszyny do dwojenia. Maszyny wykorzystywane do dwojenia wapnem lub dwojenia w obróbce garbarskiej są zasadniczo takie same, jednak istnieją różnice w zakresie twardości i szorstkości rolek. Jednej maszyny nie można wykorzystywać do obu metod dwojenia.

### **Ekonomika**

Dwojenie wapnem ma mniej korzyści w przypadku, kiedy obrabiana dwoina może być sprzedawana jako produkt uboczny. Ma ono mniej zastosowań, kiedy część produktów obróbki garbarskiej jest sprzedawana bez dwojenia (skóry niedwojone).

Koszty inwestycji w nową maszynę do dwojenia (3 000 mm) wahają się w granicach 140 000 euro [91 Dostawcy 2008]. Maszynę tę można wykorzystać zarówno do dwojenia wapnem, jak i do dwojenia garbarskiego, jednak nie do obu typów dwojenia jednocześnie.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną przesłanką do wdrożenia jest ograniczenie ilości odpadów stałych zawierających chrom.

### **Przykładowe zakłady**

Ogólnie stosowana w Europie.

### **Literatura przedmiotu**

[56. Pearson i in. 1999][16. Frendrup 1999][8. Higham 1994] [91. Dostawcy 2008].

## 4.5.5 Odwapnianie i wytrawianie

### 4.5.5.1 Zastąpienie związków amonowych CO<sub>2</sub>

#### Opis

Wykorzystanie związków amonowych w odwapnianiu jest częściowo lub w pełni zastąpione obstrzykiwaniem dwutlenkiem węgla.

#### Opis techniczny

Odwapnianie dwutlenkiem węgla jest zwykle postrzegane jako technika, która może znacznie zwiększyć niekorzystny wpływ tego działania na środowisko. Częściowe lub całkowite zastąpienie soli amonowych wykorzystywanych jako związki odwapniające jest możliwe w przypadku skór bydlęcych.

Dwutlenek węgla łatwo rozpuszcza się w wodzie, tworząc słaby kwas węglowy, który powoduje pożądane stopniowe ograniczenie kwasowości skór. Sposób wprowadzania dwutlenku węgla do roztworu zależy od rodzaju wykorzystanego naczynia. W odpowiednich pojemnikach dwutlenek węgla może zostać wstrzyknięty w formie gazu przez pierścień. lub, lepiej, jeżeli zbiornik wyposażony jest w urządzenie do recyrkulacji, może być wprowadzony w tym urządzeniu, by umożliwić lepsze mieszanie. W mieszalnikach dwutlenek węgla wprowadzany jest bezpośrednio przez aplikator. W zbiornikach typu pit dwutlenek węgla jest mieszany przez rurę rozpryskową [33, BLC 1995] [3, Andres 1995].

Jeżeli odpowiednie odwapnienie nie może być osiągnięte za pomocą samego dwutlenku węgla, można wykorzystać ograniczone ilości soli amonowych lub substancji odwapniających niezawierających amoniaku, takich, jak słabe kwasy lub estry. Jednak w porównaniu z odwapnianiem samym dwutlenkiem węgla, otrzymane w efekcie BZT jest wyższe, ze względu na udział substancji reaktywnych. Koszt i czasochłonność reakcji czyni je mniej opłacalnymi [99, IUE 2006].

Uwalnianiu H<sub>2</sub>S można zapobiec poprzez dodanie nadtlenu wodoru (0,1 – 0,2%) lub (tańszego) wodorosiarczynu sodu. Jednak wodorosiarczyn sodu wydziela dwutlenek siarki. Nadtlenek wodoru może powodować korozję drewnianych zbiorników [16, Frendrup 1999]. Opracowany system automatycznego stoichiometrycznego dozowania nadtlenu wodoru przypuszczalnie zapobiega produkcji H<sub>2</sub>S oraz nadwyżkom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w zbiorniku. Uzdatanianie powietrza może zapobiegać problemom związanym z przykrym zapachem.

Jeżeli pH spadnie poniżej 7, czarne lub czerwone skóry mogą sprawiać wrażenie brudnych ze względu na zatrzymanie melaniny w zewnętrznej warstwie łąca [99, IUE 2006]. Jeżeli pH roztworu CO<sub>2</sub> do odwapniania jest niższe, niż w przypadku zastosowania soli amonowych, można wykorzystać specjalne roztwory. Ponadto, dostępne są również roztwory o niższej zawartości amoniaku [99, IUE 2006].

Korzyści stosowania dwutlenku węgla w formie lotnej są takie, że wymagana jest niewielka kontrola procesu, gaz jest łatwo wprowadzany do zbiorników. Jeżeli CO<sub>2</sub> jest wykorzystywany w odwapnianiu, końcowe pH po zakończeniu procesu może być nieco niższe (pH 6,7 – 6,9) niż w przypadku wykorzystania soli amonowych (pH 8,8 – 9,2). Staranna kontrola dwutlenku węgla w odwapnianiu może umożliwić osiągnięcie pH pod koniec procesu na poziomie 8,8 -9,2. Jeżeli pH pod koniec procesu odwapniania jest niższe lub wyższe niż zalecane dla optymalnego działania



konwencjonalnych enzymów w roztworze, następne płukanie może wymagać dostosowania proporcji roztworu poprzez wykorzystanie innych enzymów o optymalnej aktywności i niższym pH.

Ogólnie rzecz biorąc należy wydłużyć czas odwapniania w takim przypadku [15, Hiszpania 1997], [16, Frendrup 1999]. Dla grubych, niedwojonych skór, dostępne są dodatkowe substancje przyspieszające proces; można również dodać niewielkie ilości soli amonowych lub kwasów organicznych.

Jakość produktu końcowego dla większości zastosowań nie ulega zmianie, jednak niektórzy garbarze informują o sztywnieniu skóry. Ilość wykorzystywanych chemikaliów będzie ulegać zmniejszeniu. Wadą konwencjonalnego odwapniania jest fakt, że kwas dodawany jest w skoncentrowanej formie, co powoduje lokalny spadek pH, otwierając na siłę pory i w efekcie prowadząc do otrzymania znacznie bardziej szorstkiej skóry. Wykorzystanie dwutlenku węgla eliminuje ten skutek, gdyż nie prowadzi do nagłego spadku pH, ponieważ dodawany jest w niewielkich dawkach stale lub interwałowo, ograniczając stopniowo pH do pożądanej wartości. W efekcie otrzymuje się czystsza skórę bez rozszerzonych porów. Ograniczona szorstkość oznacza, że skóry łatwiej się barwią. Dwutlenek węgla w odwapnianiu poprawia również skuteczność odtłuszczenia, co może powodować zmniejszenie wykorzystania detergentu w procesie lub wykorzystanie łagodniejszych detergentów.

### **Korzyści dla środowiska**

Odwapnianie CO<sub>2</sub> może ograniczyć produkcję azotu. W porównaniu do konwencjonalnych technik, przy produkcji azotu amonowego na poziomie 4-5 kg na tonę surowego materiału, przy odwapnianiu dwutlenkiem węgla można osiągnąć emisję na poziomie 0,02 kg/tonę surowego materiału. Możliwy jest również 20-30% spadek całkowitych emisji azotu Kjeldahl oraz 30-50% spadek BZT w płynie z procesów obróbki garbarskiej [48, Kustula i Weaver 1998]. Uwalnianie lotnych amonów z procesów odwapniania może być ograniczone lub wręcz wyeliminowane.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Oprócz możliwych dostosowań procesów płukania, na kolejnych etapach nie są wymagane istotne zmiany procesów produkcji. Technika jest łatwa do przeprowadzenia i może ulec automatyzacji. Odwapnianie CO<sub>2</sub> wymaga instalacji zbiornika ciśnieniowego do przechowywania CO<sub>2</sub>, dyfuzorów oraz komory grzewczej, które muszą być regularnie sprawdzane przez przeszkolony personel. Proces ten można wykorzystywać do produkcji wszelkiego typu skór.

Odwapnianie dwutlenkiem węgla jest techniką stosowaną powszechnie na skalę przemysłową. Jakość produktu i zastosowanie odwapniania dwutlenkiem węgla zależy od kilku czynników. Ważna jest grubość skóry. Cienkie lub dwojone skóry (cieńsze niż 1,5 mm) mogą być łatwo odwapniane dwutlenkiem węgla i w ich przypadku można całkiem wyeliminować użycie siarczanów amonowych. Czas wymagany do przeprowadzenia tego procesu jest taki sam, a nawet krótszy niż w przypadku konwencjonalnych technik odwapniania (ok. 1 - 1,5 h).

Niedwojone skóry wymagają długiego czasu odwapniania, jeżeli korzysta się tylko z dwutlenku węgla. Wykorzystanie dwutlenku węgla w połączeniu z innymi substancjami odwapniającymi nie przedłuża czasu obróbki grubych skór, można również ograniczyć wykorzystanie siarczanów amonowych o 75%.

Przeważnie zużycie dwutlenku węgla kształtuje się na poziomie 0,75 – 1,5 % zależnie od masy. W przypadku grubych lub niedwojonych skór, zużycie jest większe, potrzebne są dodatkowe substancje

chemiczne lub przedłużony czas obróbki. Odwapnianie jest szybsze w wyższych temperaturach (32-35°C), jednak nie należy nadmiernie podnosić temperatury, by nie doprowadzić do zniszczenia skór [48, Kustula i Weaver 1998].

Przybliżone wartości produkcji azotanów amonowych przy użyciu różnych technik odwapniania przedstawiono w tabeli 4.9.

*Tabela 4.9: Produkcja azotanów amonowych w procesie odwapniania*

<b>Czynnik odwapniający</b>	<b>Produkcja azotanów amonowych na jednostkę surowej skóry (kg/t)</b>
2% siarczan amonowy	4,5
1% dwutlenek węgla + siarczan amonowy	1,1 - 1,2
1 – 1,5% dwutlenek węgla	0,02

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Jeżeli końcowe pH odwapniania jest niższe niż po odwapnianiu amonowym istnieje ryzyko produkcji siarkowodoru. Dodanie nadtlenku wodoru lub wodorosiarczynu sodu na początku odwapniania może zapobiec emisji lotnego siarkowodoru.

Nadmiar CO<sub>2</sub> jest uwalniany do atmosfery.

#### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę można stosować zarówno do nowych, jak i już istniejących zakładów, ma ona zastosowanie do skór bydlęcych i, w mniejszym stopniu, owczych.

Problemy powstają, kiedy odwapnianie CO<sub>2</sub> stosuje się do skór owczych pozbawionych wełny przy użyciu siarczków, gdyż ilość siarczków jest w ich przypadku większa, niż w przypadku skór bydlęcych. Większa ilość siarkowodoru uwalnianego przy zastosowaniu CO<sub>2</sub> nie może być kontrolowana utlenianiem nadtlenkiem wodoru ze względu na konieczność użycia dużych jego ilości i związane z tym koszty.

Całkowite zastąpienie związków amonowych przez CO<sub>2</sub> w odwapnianiu nie może być zastosowane do przetwarzania materiałów grubszych niż 1,5 mm. Ponadto całkowite lub częściowe zastąpienie związków amonowych CO<sub>2</sub> w procesie odwapniania jest również ograniczone do nowych i już istniejących zbiorników, które umożliwiają wykorzystanie techniki odwapniania z wykorzystaniem CO<sub>2</sub> lub mogą być zmodyfikowane do jej wykorzystania.

#### **Ekonomika**

Ekonomika procesów zależna jest od przedłużonego czasu produkcji i kosztów CO<sub>2</sub> oraz alternatywnych roztworów w porównaniu z kosztem soli amonowych [16, Frendrup 1999]. Możliwe są oszczędności, zwłaszcza w oczyszczaniu wycieku z amoniaku i BZT.

Koszt procesu może być nieco wyższy niż w przypadku konwencjonalnego odwapniania. Garbarnia produkująca 25 ton surowych skór dziennie musiałaby zainwestować ok. 100 000 euro.

Finlandia informuje, że odwapnianie dwutlenkiem węgla wymaga mniejszych inwestycji kapitałowych. Obejmują one betonowe podstawy pod pojemniki, rury do zbiorników do odwapniania

oraz urządzenia kontrolujące przepływ dwutlenku węgla do zbiorników. Garbarnie przeważnie wynajmują kontenery. Koszty procesu są porównywalne z tradycyjnymi metodami odwapniania. Jednak można osiągnąć znaczne oszczędności, jeżeli odwapnianie przy użyciu kwasów organicznych zostanie zastąpione odwapnianiem dwutlenkiem węgla. Zmniejszone koszty odwapniania zależą od wielkości garbarni, typu i kosztu wykorzystanych substancji chemicznych oraz sposobów dostarczania dwutlenku węgla. Koszty operacyjne nie ulegają zwiększeniu. Okres amortyzacji inwestycji wynosi około 1 -2 lat.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną przesłanką do wdrożenia tej techniki jest potrzeba lub chęć ograniczenia azotanów amonowych w wycieku. W lokalizacjach narażonych na zapachy wdrożenie tej techniki może być motywowane potrzebą ograniczenia emisji amoniaku.

#### **Przykładowe zakłady**

Dwutlenek węgla jest wykorzystywany do odwapniania w kilkunastu zakładach w Europie.

#### **Literatura przedmiotu**

[33, BLC 1995] [3, Andres 1995] [16, Frendrup 1999][15, Hiszpania 1997] [8, Higham 1994] [41, Różne 1998] [48, Kustula i Weaver 1998] [90, Tanneries 2008] [99, IUE 2006].

### **4.5.5.2 Zastąpienie związków amonowych kwasami organicznymi**

#### **Opis**

Sole amonowe wykorzystywane do odwapniania są częściowo lub całkowicie zastąpione słabymi kwasami organicznymi.

#### **Opis techniczny**

Mleczan magnezu, kwasy organiczne, takie, jak kwas mlekowy, kwas mrówkowy i kwasy octowe lub estry kwasów organicznych mogą być wykorzystane do zastąpienia związków amonowych w procesach odwapniania. Korzyścią zastąpienia soli amonowych jest zmniejszenie stężenia amoniaku w wodach ściekowych.

#### **Korzyści dla środowiska**

Korzyści środowiskowe tej techniki to ograniczenie produkcji azotu w wycieku oraz ograniczenie produkcji lotnego azotu podczas odwapniania.

#### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Produkty odwapniania oparte są przeważnie na rozmaitych kwasach organicznych i nieorganicznych, estrach kwasów karboksylowych, aromatycznych kwasów itd. Przeważnie dodaje się odwapniające dodatkowe składniki oparte na estrach i kwasach karboksylowych w stężeniu 1,5% na wagę goliczny. Substancja chemiczna jest dodawana z wodą (200% na wagę goliczny), czas obróbki to ok. 1 – 1,5 h.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Czynniki te zwiększają BZT [16, Frendrup 1999]. Brak dostępnych danych umożliwiających porównanie zastąpienia amoniaku w płynie wobec wyższego poziomu BZT oraz skutków różnych substytutów wymienionych powyżej.

W konsekwencji wymaganych jest mniej składników do roztworu.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę można stosować w nowopowstałych i już istniejących zakładach. Zauważa się pozytywne skutki jakości golinizny.

### **Ekonomika**

Odwapnianie bez amoniaku w produkcji komercyjnej może być sześciokrotnie droższe od zastosowania soli amonowych.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną przesłanką jest ograniczenie produkcji azotu w wodach ściekowych. Może to stanowić wymóg władz środowiskowych lub warunek wstępny oczyszczalni ścieków współpracujących z garbarnią. W lokalizacjach narażonych na zapachy wdrożenie tej techniki może być motywowane potrzebą ograniczenia emisji amoniaku.

### **Przykładowe zakłady**

Wiele zakładów w Europie korzysta z odwapniania bez amoniaku lub z ograniczoną jego ilością.

### **Literatura przedmiotu**

[27, BASF 1997] [16, Frendrup 1999] [84, Ludvik J. 2000].

## ***4.6 Procesy w garbarni właściwej***

### **4.6.1 Piklowanie**

#### **4.6.1.1 Piklowanie bez użycia soli i przy zmniejszonej ilości soli**

##### **Opis**

Piklowanie z użyciem rozwiązań alternatywnych wobec soli (NaCl) w kąpieli.

##### **Opis techniczny**

Dostępne są systemy niezawierające soli, oparte na niepęczniących spolimeryzowanych kwasach sulfonowych. Możliwa jest również częściowa substytucja chlorku poprzez użycie np. aromatycznych kwasów sulfonowych.

##### **Korzyści dla środowiska**

Uwalnianie chlorku i soli siarczanowych obniżone jest do ok. 1 kg/t skór surowych. Poziom wyczerpania na następnym etapie garbowania jest korzystniejszy [91, Dostawcy 2008]. Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W porównaniu z solą, efekty środowiskowe (aromatycznych) kwasów sulfonowych w ściekach nie są wyraźnie zauważalne. ChZT jest naturalnie wyższe.

##### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technika ta może być stosowana zarówno w nowych, jak i w istniejących zakładach. Zastosowanie niepęczniących kwasów modyfikuje właściwości skór przeznaczonych do garbowania chromowego i barwienia. Kolor barwionej skóry różni się od koloru skóry wytwarzanej w drodze zwykłego piklowania, a cały proces garbowania wymaga modyfikacji.

##### **Ekonomika**

Garbarnie często stosują do piklowania kwas mrówkowy i kwas siarkowy. Koszty komercyjnych rozwiązań alternatywnych są porównywalne do kosztów kwasu mrówkowego, a w niektórych przypadkach są wręcz niższe. Koszt ogólny piklowania bez użycia soli lub przy zmniejszonej jej ilości będzie jednak nieznacznie wyższy w porównaniu z piklowaniem konwencjonalnym.

##### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną przesłanką jest konieczność zmniejszenia zrzutu soli do ścieków.

##### **Przykładowe zakłady**

Technika ta wykorzystywana jest w wielu zakładach objętych ograniczeniami dotyczącymi stosowania soli wynikającymi z uwarunkowań lokalnych (np. włoskie Arzignano).

##### **Literatura przedmiotu**

[27, BASF 1997] [29, Renner 1995] [16, Frendrup 1999] [91, Dostawcy 2008].

## 4.6.2 Odtłuszczenie

Techniki redukcji emisji dotyczące odtłuszczenia skór owczych obejmują:

- a. zastępowanie surfaktantów na bazie NPE (etoksylatach nonylofenolu) surfaktantami na bazie oksyetylenowanych alkoholi (zob. część 4.2.1);
- b. zastępowanie halogenowanych rozpuszczalników organicznych niehalogenowanymi rozpuszczalnikami, które nie przyczyniają się do emisji AOX (adsorbowlanych organicznie związanych chlorowców) (zob. część 4.2.2.1);
- c. maszyny pracujące w obiegu zamkniętym (agregaty chemiczne) z odpowiednim ograniczeniem emisji rozpuszczalników organicznych (por. część 3.9.4.2).

Nie ma wystarczająco dużo informacji pozwalających na stwierdzenie, czy substytucja rozpuszczalnych substancji odtłuszczających substancjami odtłuszczającymi na bazie wody zapewnia lepsze efekty środowiskowe. Wynika to z braku danych umożliwiających porównanie oddziaływania na środowisko rozpuszczalników organicznych i surfaktantów.

### 4.6.2.1 Optymalizacja zastosowania rozpuszczalników organicznych przy odtłuszczeniu skór owczych na sucho

#### Opis

Odzyskiwanie rozpuszczalników odtłuszczających poprzez destylację w maszynach pracujących w obiegu zamkniętym.

#### Opis techniczny

Do odtłuszczenia skór owczych z wełną stosuje się różne rozpuszczalniki chlorowane, takie jak chlorowane związki aromatyczne i alifatyczne. Główne problematyczne aspekty to toksyczność, palność, zapobieganie wybuchom oraz emisje do powietrza (LZO) i do gleby, przy czym istotność tych problemów zależy od poszczególnych zastosowanych rozpuszczalników lub od ich mieszanki.

Proces odtłuszczenia skór z wełną na sucho przeprowadzany jest zwykle z maszynami zamkniętymi z ograniczeniem emisji do powietrza i do ścieków (np. aktywne filtry węglowe), a stosowany rozpuszczalnik jest automatycznie destylowany i użytkowany ponownie. Zawsze jednak pozostaje problem emisji niezorganizowanych. Możliwe jest odzyskanie pewnej ilości halogenowanych rozpuszczalników organicznych, jednak zawsze wystąpią pozostałości technologiczne (odpady niebezpieczne) łoju, rozpuszczalnika i wody, których dalsze oczyszczenie jest zawsze wyjątkowo trudne.

Destylacja może być prosta w przypadku stosowania wyłącznie jednego rozpuszczalnika organicznego, jednak staje się trudniejsza lub wręcz niemożliwa w przypadku recyklingu mieszanin rozpuszczalników organicznych.

#### Korzyści dla środowiska

W systemach z obiegiem zamkniętym można odzyskać ponad 80% rozpuszczalników organicznych. Pozostałości technologiczne można poddać dalszemu przetwarzaniu, np. przy produkcji łoju lub emulsji tłuszczowych na potrzeby przemysłu skórzanego. Jeżeli sprzęt stosowany do odtłuszczenia

został prawidłowo zaprojektowany i konserwowany, możliwe jest wyeliminowanie wszelkich emisji rozpuszczalników organicznych lub ograniczenie ich do bardzo niskich poziomów.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Wytwarzane są pozostałości technologiczne zawierające rozpuszczalnik organiczny, tłuszcz i łój. W przypadku, gdy nie jest wykonalny recykling lub ponowne użytkowanie tych substancji, pozostałości takie można spalić. Rozpuszczalniki niehalogenowane można spalać w wielu spalarniach; rozpuszczalniki halogenowane wymagają wysokospecjalistycznej obróbki cieplnej.

Składowanie i użytkowanie rozpuszczalników halogenowanych i niehalogenowanych wymaga specjalistycznego sprzętu i środków ostrożności w odniesieniu do poszczególnych stosowanych substancji. Ma to na celu obniżenie emisji do powietrza i wycieków do gruntu powodujących skażenie gleby i w wielu przypadkach wód gruntowych, jak również służy to ochronie przeciwpożarowej i przeciwwybuchowej. W szczególności, skażenie gleby i wód podziemnych stwierdzone w wielu państwach członkowskich, nawet w bardzo małych zakładach stosujących rozpuszczalniki halogenowane, stanowi istotny problem ekologiczny i oznacza wyjątkowo wysokie koszty środków naprawczych.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę tę można stosować zarówno w nowych, jak i w istniejących zakładach.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główne przesłanki mają charakter ekologiczny.

### **Literatura przedmiotu**

[36, Friis 1998],

### **4.6.3 Garbowanie**

Garbowanie może być przeprowadzane przy użyciu różnych garbników. Około 90% skór garbuje się jednak przy użyciu soli chromu. Innym znanym procesem jest garbowanie roślinne. Udoskonalone techniki garbowania chromowego opisano w częściach 4.6.3.1, 4.6.3.2, 4.6.3.3 i 4.6.3.4. Bilanse chromu w ramach poszczególnych technik przedstawiono w tabel 4.10.

Udoskonalone techniki garbowania roślinnego opisano w części 4.6.3.7, a garbowania z użyciem innych garbników - w częściach 4.6.3.5 i 4.6.3.6. W tabeli 4.11 przedstawiono dane dotyczące emisji z procesu garbowania przy użyciu chromu. Należy zauważyć, że pewne ilości chromu uwalniane są również z procesów na mokro po garbowaniu ze względu na ługowanie.

*Tabela 4.10.: Bilans chromu w ramach poszczególnych technik*

<b>Bilans chromu na jednostkę skóry surowej (kg/t)</b>					
	<b>Długa, konwencjonalna kąpiel</b>	<b>Krótką kąpiel, samoalkalizująca, dobre zarządzanie</b>	<b>Wysoki stopień wyczerpania</b>	<b>Recykling</b>	<b>Odzysk poprzez wytrącanie</b>
Zużycie	21,5	15,5	10	12,4 - 13,1	

Skóra i odpady skórzane	13	9,6	9,6		
Ścieki (w tym z garbowania, suszenia, wyżymania)	7,5	5,2	0,1	2,8 – 3,5 (dla emisji ogółem)	0,5 (dla emisji ogółem)
Ścieki (mokre po obróbce)	1	0,7	0,3		
Źródło: [16, Frendrup 1999].					

#### 4.6.3.1 Zwiększenie efektywności garbowania chromowego

##### Opis

Optymalizacja parametrów fizycznych procesu w celu zwiększenia proporcji konwencjonalnego garbnika chromowego przyswajanego przez skóry.

##### Opis techniczny

Absorpcja chromu w skórkach zależy od wielu czynników. Możliwe jest zatem podjęcie działań wspierających na wcześniejszych etapach procesu. Na przykład w wyniku pełnego wapnowania wytwarzanych jest więcej grup, z którymi może się wiązać kompleks chromu. Dwojenie po wapnowaniu ułatwia penetrację chromu i obniża wkład chemiczny (zob. część 4.5.4).

Następny etap polega na zapewnieniu wysokiej efektywności procesu. Konwencjonalne garbowanie chromowe w długiej kąpieli charakteryzuje się niskim poziomem wyczerpania – 30-50% wykorzystywanego chromu tracone jest w ściekach [16, Frendrup 1999]. Według dostępnych informacji, średnio 40% wkładu chromowego może podlegać uwolnieniu [56, Pearson et al. 1999]. Stopień wyczerpania chromu w konwencjonalnych systemach garbarskich można poprawić poprzez wprowadzenie następujących zmian w procesie:

- Wkład chromowy należy zoptymalizować w trakcie konwencjonalnego garbowania chromowego w celu zmniejszenia ilości ewentualnych odpadów (należy stosować środki o możliwie najniższej zawartości chromu).
- Parametry procesu, np. pH i temperatura, muszą być zoptymalizowane w celu zwiększenia absorpcji chromu (wartości końcowe powyżej 50°C i pH 4 są korzystne, o ile są zgodne z optymalnymi właściwościami skóry). Garbowanie nie może rozpocząć się w temperaturze wyższe niż 30°C.
- Temperatura kąpieli może być zwiększana wyłącznie stopniowo, na etapie garbowania, od temperatury pokojowej do temperatury końcowej.
- Przy krótkiej kąpieli wkład chromowy jest mniejszy dzięki połączeniu niskiego wkładu chromowego z wyższym stężeniem chromu.
- Na penetrację i reakcję chromu z substratem należy przeznaczyć więcej czasu (długi czas procesu).



## **Korzyści dla środowiska**

Bez konieczności wprowadzania jakichkolwiek nowych środków chemicznych lub technik, garbarze mogą istotnie poprawić absorpcję chromu (w porównaniu z ok. 60% w ramach zwykłych czynności):

- absorpcję 70-80% chromu można osiągnąć poprzez modyfikację parametrów fizycznych garbowania (podwyższenie temperatury z 20°C do 50°C, pH z 3,5 do 4,5);
- absorpcję do 90% chromu można osiągnąć poprzez modyfikację zarówno parametrów fizycznych, jak i chemicznych (poziomów kąpieli, zawartości chromu).

Mniejszy zrzut chromu z procesu garbowania skutkuje mniejszą ilością chromu w osadzie wytwarzanym w trakcie oczyszczania ścieków.

## **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Dane operacyjne zależą od rodzaju produkowanej skóry, zob. tabela 4.11.

Techniczne aspekty zastosowania

Technika ta może być stosowana po wybudowaniu nowych instalacji lub po instalacji nowych bębnow.

Użytkowanie istniejących bębnow do obróbki cieplnej wymaga znacznego dostosowania. Wymagany jest system grzewczy i sprzęt zapewniający automatyczną kontrolę nad procesem. Nie wszystkie istniejące bębny są odpowiednie do takich modyfikacji.

## **Przesłanki do wdrożenia**

Oczywiste zalety tej techniki to obniżenie zużycia garbników, ilości ścieków, przetwarzania odpadów i oczyszczania ścieków.

## **Przykładowe zakłady**

W Europie działa kilka zakładów, w których efektywność garbowania chromowego została zoptymalizowana dzięki modyfikacji procesu.

## **Literatura przedmiotu**

[33, BLC 1995] [16, Frentrup 1999] [56, Pearson i in. 1999] [90, Tanneries 2008].

Tabela 4.11.: Emisje do ścieków na tonę skór surowych w efekcie procesu garbowania chromowego (w tym piklowania)

Jednostki na tonę skór		Garbowanie chromowe w krótkiej kąpieli i dobre zarządzanie	Piklowanie bez soli, garbowanie chromowe o wysokim stopniu wyczerpania
Objętość wody	m <sup>3</sup> /t	1	0,5
Całkowita zawartość substancji stałych	kg/t	150	80
Zawiesina	kg/t	7	7
BZT <sub>5</sub>	kg/t	3	3
ChZT	kg/t	7	7
TKN	kg/t	1	0,5
Azot amonowy	kg/t	0,5	0,1
Chrom (Cr)	kg/t	5,2	0,1
Chlorek (Cl <sup>-</sup> )	kg/t	60	28
Siarczan (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	kg/t	30	16
Tłuszcz i olej (zawartość może być wyższa po dodaniu do kąpieli emulsji tłuszczowej)	kg/t	1,5	1,5
Źródło: [16, Frendrup 1999].			

#### 4.6.3.2 Garbowanie chromowe o wysokim stopniu wyczerpania

##### Opis

Garbowanie o wysokim stopniu wyczerpania obejmuje zastosowanie określonych produktów chemicznych zwiększających absorpcję chromu w połączeniu z optymalizacją parametrów procesu garbowania.

##### Opis techniczny

Istnieją dwa rodzaje systemów o wysokim stopniu wyczerpania.

W systemach pierwszego rodzaju do kompleksów garbników chromowych włączane są określone grupy reaktywne. Chrom wchodzi w reakcję z kwasem dikarboksylovym, aby utworzyć kompleksy o rozmiarach umożliwiającym tworzenie wiązań poprzecznych.

W systemach drugiego rodzaju reaktywność kolagenu można zwiększyć poprzez zwiększenie liczby grup karboksylowych w łańcuchu bocznym aminokwasów w strukturze kolagenowej skór w celu zapewnienia większej liczby miejsc aktywnych umożliwiającym tworzenie wiązań poprzecznych. Istnieją określone czynniki (aromatyczne kwasy dikarboksylowe, np. kwas adypinowy lub ftalowy, aldehydokwasy, np. kwas glioksalowy), które zwiększają liczbę dostępnych wiązań dla chromu w strukturze kolagenowej.

Technika ta została uznana za BAT w 2003 r. w BREF dotyczącym garbowania skór, jednak dowody wykazały, że techniki tej nie powinno się już za taką uważać. Po pierwsze, oczyszczanie wody w procesie (wytrącanie chromu) staje się utrudnione ze względu na stosowane środki maskujące. Ogólne korzyści dla środowiska związane z tą techniką uznaje się zatem za mniejsze, niż korzyści

związane z zastosowaniem technik usuwania chromu. Po drugie, doświadczenia praktyczne z garbarni wskazują na to, że zastosowanie tej techniki negatywnie wpływa na jakość ziarna skóry.

### **Korzyści dla środowiska**

Główna korzyść dla środowiska, którą można osiągnąć stosując garbowanie chromowe o wysokim stopniu wyczerpania, to zmniejszenie emisji związków chromu do ścieków. Tabela 4.11 przedstawia porównanie tych emisji z emisjami z zoptymalizowanego konwencjonalnego garbowania chromowego.

Obniżone jest również stężenie chromu w osadzie z oczyszczania ścieków.

Siarczany sodu lub chlorki sodu często rozpuszczają komercyjne produkty garbowania chromowego. Poprzez redukcję wkładu chromu jednocześnie obniżana jest ilość takich uwalnianych soli.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Środki maskujące stosowane przy garbowaniu chromowym o wysokim stopniu wyczerpania utrudniają wytrącanie wodorotlenku chromu. Chrom nie może być całkowicie wytrącony, jeżeli zastosowano aromatyczne kwasy dikarboksyłowe (np. kwas ftalowy).

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Istnieje kilka systemów komercyjnych, których formuły się różnią, mimo iż zasada jest taka sama. Tabela 4.10 przedstawia bilans chromu w poszczególnych systemach garbowania chromowego.

Do uzyskania wysokich poziomów wyczerpania niezbędna jest krótka kąpiel; takie poziomy kąpieli mogą nie być odpowiednie do produkcji delikatniejszych rodzajów skór, które mogą ulec uszkodzeniu w efekcie znacznego stopnia mechanizacji tego procesu. Stopień wyczerpania zależy od wybranego procesu i może sięgać 80-90% (z uwzględnieniem odpowiedniego związania) [8, Higham 1994]. Znane są również przypadki obniżania zawartości chromu w ściekach o 50-80% [37, Włochy 1998].

Należy podkreślić, że nawet, jeżeli stopień wyczerpania brzezki wynosi 90%, chrom niezwiązany może nadal uwalniać się na dalszych etapach obróbki na mokro po garbowaniu. Odpowiednie związanie jest zatem kluczowe.

Przy garbowaniu konwencjonalnym 2-5 kg/t surowych skór bydlęcych (8-12 kg/t suchych skór kozich i owczych) soli chromu uwalnianych jest za pośrednictwem zużytej brzezki. W przypadku garbowania chromowego o wysokim stopniu wyczerpania, ilość tę można zmniejszyć do 0,3-0,6 kg/t surowych skór bydlęcych.

Ługowanie chromu z garbowanych skór można zmniejszyć, zapewniając odpowiednie wiązania, np. poprzez zastosowanie syntanów na koniec procesu oraz umożliwienie zakończenia garbowania chromowego poza pojemnikiem technologicznym (proces dojrzewania).

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Środki maskujące stosowane przy garbowaniu chromowym o wysokim stopniu wyczerpania utrudniają wytrącanie i ponowne użytkowanie wodorotlenku chromu. Chrom nie może być całkowicie wytrącony, jeżeli zastosowano aromatyczne kwasy dikarboksyłowe (np. kwas ftalowy).

## **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę tę można stosować zarówno w nowych, jak i w istniejących zakładach, jednak możliwa jest konieczność instalacji sprzętu kontrolującego poziom pH i temperaturę. Ponadto należy podjąć działania zapewniające kontrolę podwyższania temperatury kąpieli. W efekcie garbowania z wysokim stopniem wyczerpania właściwości produktu końcowego ulegną zmianie, dlatego stosowanie tej techniki nie jest możliwe przy wyrobie większości produktów skórzanych.

Efektywność dogarbowania chromem jest ogólnie niższa, niż procesu garbowania, a stopnie wyczerpania przy dogarbowaniu oscylują zwykle pomiędzy 60 a 70%. Przy zastosowaniu systemu garbowania o wysokim stopniu wyczerpania, ogólna utrata chromu stanowi zwykle mniejszy procent całkowitego wkładu chromu.

## **Ekonomika**

Oszczędność chromu może zrównoważyć wyższe koszty jednostkowe środków chemicznych do garbowania w porównaniu z procesem konwencjonalnego garbowania o efektywności wynoszącej 70%.

## **Przesłanki do wdrożenia**

Główne przesłanki do wdrożenia to względy ekologiczne, takie jak konieczność zmniejszenia emisji chromu z procesu garbowania.

## **Przykładowe zakłady**

Kilka zakładów europejskich stosowało systemy garbowania z wysokim stopniem wyczerpania, np. w Holandii, jednak technika ta nie jest już stosowana w Europie.

## **Literatura przedmiotu**

[35, UBA 1997] [8, Higham 1994] [7, UNEP 1991] [42, Various 1995] [56, Pearson i in. 1999] [16, Frendrup 1999] [84, Ludvik J. 2000] [90, Tanneries 2008] [136, Ludvik. J (2) 2000]. [137, Ludvik. J (3) 2000].

### **4.6.3.3 Recykling i ponowne wykorzystanie roztworów chromu**

#### **Opis**

Wyczerpane brzeczki garbarskie są ponownie wykorzystywane na etapie piklowania lub garbowania.

#### **Opis techniczny**

Istnieją dwie możliwości recyklingu wyczerpanych brzeczek garbarskich.

#### **1. Recykling brzeczek garbarskich na potrzeby procesu piklowania**

W przypadku, gdy garbowanie przeprowadzane jest w kąpieli piklującej, wyczerpaną brzeczki jedynie częściowo można poddać recyklingowi, aby uzyskać kolejną partię kąpieli piklującej. W tym celu brzeczka przepuszczana jest przez nylonową siatkę, a po 24 godzinach przelewana do zbiornika, w którym mieszana jest z kwasem piklującym. Skóry są bębnowane

w roztworze solankowym, a następnie dodawana jest brzezka piklująca/chromowa. Po standardowym czasie piklowania dodawany jest świeży wkład chromowy.

## **2. Recykling brzeczek garbarskich na potrzeby procesu garbowania**

W przypadku, gdy brzezki poddawane są recyklingowi na potrzeby garbowania, skóry wyjmowane są z bębnow pod koniec procesu, umożliwiając odzysk ok. 60% kąpieli. W procesie garbowania do odwodnionych skór piklowanych (zawierających ok. 20% pozostałości kąpieli) dodawany jest świeży proszek chromowy, a następnie dodawana jest poddana recyklingowi brzezka.

W obydwu przypadkach mogą być konieczne zmiany w procesie garbowania, np. zmniejszenie ilości dodawanych środków maskujących i soli. Oba rozwiązania wymagają zbiornika i przesiewu roztworów. Recykling można przeprowadzać do 10 razy przed zrzutem. Brzezka chromowa zwiększa objętość (zamiast uwolnienia do środowiska).

Do wyliczenia i dostosowania siły kąpieli (zawartości soli, pH itd.) oraz do kontroli zanieczyszczeń niezbędna jest kontrola i monitoring procesu.

### **Korzyści dla środowiska**

Efektywność recyklingu zależy od efektywności samego procesu garbowania.

## **1. Recykling brzeczek garbarskich na potrzeby procesu piklowania**

Możliwy jest recykling średnio 50% brzeczek garbarskiej (jednak nie wody uzyskanej z odwadniania i wyżymania), co odpowiada 20% świeżego wkładu chromowego [33, BLC 1995] [6, Frendrup 1999].

Sól zawarta w wykorzystanej brzezce garbarskiej umożliwia obniżenie o 40% ilości soli dodawanej do roztworu solankowego.

Zawartość chromu w ściekach można obniżyć o 50% (redukcja o 40-50% z 5,9 do 2,8-3,5 kg Cr na tonę skór surowych w ściekach [16, Frendrup 1999].

## **2. Recykling brzeczek garbarskich na potrzeby procesu garbowania**

Świeży wkład chromowy można obniżyć o 25% w przypadku skór bydlęcych i aż do 50% w przypadku skór owczych. Zawartość chromu w ściekach można obniżyć o 60%.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Informacje operacyjne nie są dostępne.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Informacje nie są dostępne.

## **Techniczne aspekty zastosowania**

Nie jest możliwe garbowanie wstępne bez użycia chromu. W przypadku zwykłego zakładu recyklingu chromu, który jest sprawny i pobiera całość produkowanej brzezki chromowej, recykling brzezki może nie być opłacalny.

Może nastąpić spadek jakości. Kolor skór typu „wet blue” może ulec zmianie, co może wpłynąć na barwienie i jakość produktu końcowego. Może nastąpić nagromadzenie zanieczyszczeń (białek, tłuszczu) i surfaktantów, środków maskujących i innych środków chemicznych stosowanych w procesie. W celu ograniczenia tych zanieczyszczeń do akceptowalnych poziomów niezbędny jest dokładny monitoring i kontrola.

Techniki te są proste w zastosowaniu, elastyczne i odpowiednie w odniesieniu do większości rodzajów skór. Techniki te nie zostały jednak szeroko wdrożone w europejskich garbarniach ze względu na obawy o jakość skóry w konsekwencji tego procesu. Ponadto wydaje się, iż istnieje tendencja do zwiększania stopnia wyczerpania procesu garbowania chromowego kosztem recyklingu wyczerpanej brzezki ze względu na jakość produktu.

Recykling brzeczek garbarskich na potrzeby procesu piklowania można zastosować do procesów, w ramach których piklowanie i garbowanie odbywa się w tej samej kąpeli [33, BLC 1995]. W przypadku, gdy stopień wyczerpania w garbowaniu chromowym przekracza 80%, bezpośredni recykling wyczerpanej brzezki chromowej może nie być opłacalny.

Technikę tę można stosować zarówno w nowych, jak i w istniejących zakładach. Jedynym ograniczeniem dla recyklingu i ponownego wykorzystywania roztworów chromu jest fakt, iż objętość, którą można odzyskać, jest dość niewielka, ponieważ recykling można stosować wyłącznie do głównych kąpeli garbujących. Chrom uwalniany jest jednak również za pośrednictwem kąpeli płuczających i brzeczek uzyskiwanych w wyniku wyżymania skóry. Między innymi z tego powodu instalacje wcześniej korzystające z recyklingu roztworów chromu przeszły do odzyskiwania chromu w drodze wytrącania i dalszego użytkowania ponownie rozpuszczonego chromu.

## **Ekonomika**

Koszty obrotowe i kapitałowe są niskie, mimo iż wdrożenie tej techniki wymaga co najmniej zbiornika i siatki. Opłacalność zależy od stopnia wyczerpania garbowania chromowego i od ilości wytwarzanej brzezki chromowej. Co do zasady, im niższy jest stopień wyczerpania, a większa objętość kąpeli, tym wyższa jest opłacalność. Ponadto końcowa jakość produktu w znacznym stopniu wpływa na trwałość tej techniki.

## **Przesłanki do wdrożenia**

Główną przesłanką jest dążenie do zmniejszenia zużycia środków chemicznych i uwalniania chromu do ścieków. Technika ta nie przyjęła się szeroko w Europie ze względu na jakość produktu i ograniczone efekty dla środowiska w porównaniu z odzyskiwaniem chromu za pośrednictwem wytrącania i separacji.

### **Przykładowe zakłady**

Rozwiązanie to wdrożono w kilku garbarniach w Australii i Ameryce Północnej. Technika ta była stosowana w Niemczech do produkcji skóry niskiej jakości, jednak nie jest już stosowana.

### **Literatura przedmiotu**

[16, Frendrup 1999] [84, Ludvik J. 2000] [90, Tanneries 2008].

## **4.6.3.4 Odzyskiwanie chromu poprzez wytrącanie i separację**

### **Opis**

Separacja soli chromu i strumienia ścieków w drodze wytrącania, z odwodnieniem wytrąconego chromu. Ponowne rozpuszczanie wytrąconego chromu przy użyciu kwasu siarkowego w celu wykorzystania jako częściowy substytut świeżych soli chromu; lub wykorzystanie osadu chromu jako surowca w innej branży przemysłu.

### **Opis techniczny**

Technika ta stosowana jest przy oczyszczaniu ścieków powstałych w procesie garbowania chromowego, w tym kąpeli płuczących i brzezki uzyskanej z wyżymania. Opiera się na odzysku chromu ze ścieków i jego recyklingu na potrzeby procesu produkcyjnego.

Z chemicznego punktu widzenia odzyskiwanie chromu (III) jest prostym procesem o znakomitych efektach dla środowiska, jednak wymaga dokładnej kontroli analitycznej i specjalistycznego sprzętu, w tym:

- odrębnego zbiornika na wykorzystaną brzezkę z garbowania chromowego
- materiału do analizy zawartości chromu, kwasowości i zasadowości
- zbiornika z mieszadłem i kontrolą pH na potrzeby dodawania odpowiedniej ilości zasad do wytrącenia
- osadnika wodorotlenku chromu
- prasy filtracyjnej lub wirówki do osadu wodorotlenku chromu
- zbiornika z mieszadłem i instalacją grzewczą do ponownego rozpuszczenia wodorotlenku chromu stężonym kwasem siarkowym.

W przypadku, gdy niezbędne jest dwukrotne wytrącanie, niezbędne jest zastosowanie diatomitu w celu absorpcji tłuszczów i innych substancji chemicznych zawartych w wykorzystanych brzezkach chromowych, jak również większa liczba pras filtracyjnych, więcej środków chemicznych, więcej czasu oraz poniesienie większych kosztów.

Chrom (III) można odzyskiwać z wyczerpanych brzezek (brzezek garbarskich, wody z wyżymania) w ramach konwencjonalnego procesu garbowania chromowego; chrom z soli chromu o wysokim stopniu wyczerpania nie podlega recyklingowi ze względu na niskie stężenie. Brzezki zawierające chrom umieszczane są w zbiorniku, a następnie chrom wytrącany jest przy użyciu zasad. Wytrącony

chrom oddzielany jest od supernatantu, a następnie osad chromu rozpuszczany jest w stężonym kwasie siarkowym (na 1 kg wytrąconego  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  potrzeba ok. 1,9 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Supernatant jest zwykle zrzucany do ścieków. Wytrącony chrom należy możliwie najszybciej ponownie rozpuścić, ponieważ z czasem jego rozpuszczalność spada.

Do wytrącania chromu można zastosować dowolne zasady, jednak im są mocniejsze, tym szybciej nastąpi koagulacja. Możliwy jest wybór jednego z następujących wariantów wytrącania:

- Wodorotlenek sodu lub węglan sodu (jako mocne zasady) spowodują szybsze wytrącanie i wytworzą dużą ilość osadu.
- Szybkie wytrącanie środkami dodatkowymi, takimi jak polielektrolity, w celu ułatwienia koagulacji, jest korzystne ze względu na konieczność jedynie prostego odwodnienia.
- Wytrącanie wolne, np. z użyciem tlenku magnezu (w postaci proszku, pH 8), wytwarza bardziej gęsty osad umożliwiający dekantację. Na 1,0 kg  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wykorzystanej brzezki potrzeba 0,25-0,4 kg  $\text{MgO}$ , w zależności od zasadowości i maskowania. Inną zaletą stosowania  $\text{MgO}$  jest fakt, iż ewentualna nadmierna ilość nie spowoduje wzrostu pH powyżej 10, co pozwala uniknąć ponownego rozpuszczenia osadu przy wyższych poziomach pH.

Może nastąpić nagromadzenie zanieczyszczeń i środków chemicznych stosowanych w procesie, a zatem niezbędny jest podwyższony poziom kontroli oraz może być konieczne unieszkodliwienie zanieczyszczeń po rozpuszczeniu osadu chromu.

### **Korzyści dla środowiska**

Na podstawie dostępnych danych efektywność wytrącania chromu wyniosła 95-98%, 99% i 99,9%. Wartości odnotowane w Holandii, mierzone jako ogólna zawartość chromu w dziennej próbce kompozytowej, po sedymentacji lub flotacji separowanych ścieków zawierających chrom przed zmieszaniem, wyniosły 1-2 mg Cr/l. Identyczne poziomy uzyskano w niektórych niemieckich garbarniach. W jednej garbarni w Szwecji uzyskuje się zwykle stężenia chromu <1 mg/l separowanych ścieków zawierających chrom po wytrąceniu. Zrzut do oczyszczalni po pomiarze wewnętrznym wynosi ok. 0,4 kg chromu na tonę skór surowych. Większość chromu w zrzucie do ścieków pochodzi z czynności po garbowaniu (dogarbowania, barwienia i natłuszczania), a ścieki te nie przechodzą przez zakład odzyskiwania chromu.

Według danych brytyjskich, w brzezkach chromowych po garbowaniu znajduje się 3 000-6 000 mg/l chromu. Stosując wytrącanie chromu można usunąć ok. 99,9% chromu, co daje stężenie chromu w ściekach separowanych w wysokości 3-5 mg/l i stężenie w ściekach ogółem po zmieszaniu ze ściekami z warsztatu mokrego poniżej 1 mg/l.

Odzyskany roztwór siarczanu chromu można poddać recyklingowi w ramach procesu garbowania, uzupełniając do 35% „świeżych” garbarskich soli chromu.

W miarę, jak ogólny wskaźnik wykorzystania chromu rośnie, ilość chromu zrzucanego do ścieków maleje. W efekcie zawartość chromu w osadzie ściekowym i w zrzutach do środowiska spada. Rozwiązanie to nie skutkuje powstawaniem żadnych dodatkowych odpadów.

W tabeli 4.10 przedstawiono porównanie tej techniki z innymi metodami przetwarzania.



## **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Zarówno Włochy, jak i Portugalia dysponują pojedynczym zakładem recyklingu chromu. Zakład we Włoszech zaprojektowano na potrzeby odbioru 400-500 m<sup>3</sup> wyczerpanych kąpeli dziennie od ok. 250 podmiotów. Na podstawie tego wkładu zakład odzyskiwania wytwarza 2 000 kg Cr<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> dziennie, która to ilość jest ponownie wykorzystywana w garbarniach. W garbarniach najczęściej stosuje się mieszaninę chromu recyklingowanego i nowego chromu, w proporcji: 1 część chromu recyklingowanego na 2 części świeżych soli chromu. Główna przesłanka do uruchomienia tego zakładu była ekonomiczna, ponieważ oznaczała to oszczędności energii ze względu na fakt, iż neutralizacja i filtracja nie wymagają ciepła, a chrom jest odzyskiwany i wykorzystywany ponownie w garbarniach należących do spółdzielni, dzięki czemu zapotrzebowanie na produkcję chromu poprzez prażenie chromitu jest mniejsze. Druga przesłanka związana jest z korzyściami dla środowiska, ponieważ chrom usuwany jest z osadu zrzucanego ze scentralizowanej oczyszczalni.

Jedna garbarnia stosuje następujący proces recyklingu. Ścieki zawierające chrom muszą zostać pobrane w możliwie największym stężeniu. Dodaje się tlenek magnezu i obniża pH do poziomu 8,5-9. Po kilkugodzinnym mieszaniu i dodaniu polielektrolitu osadza się nierozpuszczalny wodorotlenek chromu i siarczan magnezu. Stężenie chromu w supernatancie wynosi ok. 1-10 mg Cr/l. Przed zrzuceniem do ścieków do supernatantu należy dodać mleko wapienne i chlorek żelaza (III). Pozostały osad rozpuszcza się przy użyciu kwasu siarkowego, uzyskując siarczan chromu i siarczan magnezu. Po 24 godzinach mieszania pH wyniesie ok. 2, co zapobiega rozpuszczeniu siarczanu magnezu. Odzyskany siarczan chromu zawiera ok. 20 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l i może być wykorzystany w procesie garbowania dowolnej skóry, o ile nie doda się więcej niż 20%, licząc na podstawie aktywnego tlenu. Niektóre rodzaje skór (np. dwoiny) można garbować z użyciem 100% odzyskanego chromu.

## **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Odzyskiwanie chromu wymaga zastosowania zasad, kwasów i substancji pomocniczych. W efekcie jakość neutralnych soli zrzucanych do ścieków ulega poprawie.

## **Techniczne aspekty zastosowania**

Recykling chromu może spowodować niewielkie zmiany barwy skóry typu „wet blue”, a związki organiczne mogą nadawać skórze szarawy odcień. Wady nie są równie istotne, co w przypadku recyklingu brzeczek, ponieważ umiarkowane stężenie związków organicznych (tłuszczów, substancji pomocniczych maskujących lub wysokowiązujących, garbników roślinnych lub syntetycznych, niewielkich ilości biocydów) nie wpływa negatywnie na wytrącanie i ponowne rozpuszczanie. Odzyskany w ten sposób chrom w znacznym stopniu przypomina jakościowo świeży chrom, a zatem ta technika wytrącania chromu preferowana jest w porównaniu z bezpośrednim recyklingiem chromu.

W przypadku, gdy na uzyskaną jakość produktu końcowego negatywnie wpłynie zastosowanie odzyskanego chromu, chrom można wykorzystać do garbowania dwoin, jeżeli dostępny jest rynek garbowanych dwoin.

Technikę tę można stosować zarówno w nowych, jak i w istniejących zakładach. Technika ta nie jest zależna od jakichkolwiek uwarunkowań lokalnych i można ją wprowadzić w każdej garbarni stosującej chrom jako garbnik. W praktyce metodę tę stosuje się w większych garbarniach lub w zbiorczych

oczyszczalniach ścieków. Technika ta nie jest odpowiednia do oczyszczania ścieków z garbowania chromowego o wysokim stopniu wyczerpania.

Skóry produkowane przy użyciu recyklingowanego chromu mogą być wykorzystane do produkcji tapicerki samochodowej, jednak mogą nie być odpowiednie do innych zastosowań.

### **Ekonomika**

Zaletą wolnego wytrącania polega na tym, że proces ten nie wymaga żadnych inwestycji w zakresie sprzętu filtrującego. Wolne wytrącanie nie zawsze może być jednak opłacalne, ponieważ zanieczyszczenia zawierające tłuszcze i białka mogą zakłócić osadzanie się wytrącanego chromu. Opłacalność zależy od stopnia wyczerpania garbowania chromowego i od ilości wytwarzanej brzezki chromowej. Co do zasady, im niższy jest stopień wyczerpania w trakcie garbowania i im wyższa objętość kąpieli, tym wyższa jest opłacalność.

Wprowadzenie metody odzyskiwania chromu w drodze wytrącania i separacji wymaga znacznych nakładów. Dane od roku 2004 wskazują, że koszty inwestycyjne zakładu oczyszczania chromu na potrzeby oczyszczenia 100 m<sup>3</sup> wody zawierającej chrom wynoszą ok. 350 000-450 000 EUR.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główne przesłanki obejmują obniżenie zrztu chromu z procesu garbowania i obniżenie zużycia chromu, a w jednym przypadku związane są z prawodawstwem krajowym.

### **Przykładowe zakłady**

Kilkanaście centralnych instalacji odzyskiwania chromu zbudowano w europejskich konglomeratach garbarskich w związku z ekonomią skali, np. Consorzio Recupero Cromo SpA we Włoszech. W kilku indywidualnych garbarniach udało się wdrożyć odzysk chromu na terenie zakładu, m.in. w Niemczech (np. Bader i Gmelich), we Włoszech i w Szwecji (Elmo Sweden AB).

### **Literatura przedmiotu**

[39, Greece 1998] [37, Włochy 1998] [16, Frendrup 1999] [17, UNEP 1991] [33, BLC 1995], [29, Renner 1995] [7, Zimpel 1997] [91, Dostawcy 2008].

## **4.6.3.5 Wstępne garbowanie z garbnikami niezawierającymi związków chromu**

### **Opis**

Wstępne garbowanie zmienia fizyczne i chemiczne właściwości skóry i może być stosowane jako mechanizm zwiększający wchłanianie chromu lub zmniejszający konieczną ilość chromu.

### **Opis techniczny**

Garbniki stosowane do wstępnego garbowania to sole glinu, a czasem glin połączony z poliakrylanami, pochodnymi aldehydu glutarowego, syntanami, solami tytanu lub krzemionką koloidalną. Minimalna dawka wynosi 1,25% tlenku glinu, 1,0-1,5% aldehydu glutarowego lub 0,75% tlenku tytanu [16, Frendrup 1999].

Niektóre receptury stosowane do wstępnego garbowania można łączyć z garbnikami niezawierającymi chromu w celu otrzymania skóry wyprawionej niezawierającej chromu. Uważa się, że jeśli zastosowano wstępne garbowanie oraz zachowano prawidłowy poziom parametrów fizycznych dla garbowania z udziałem chromu (temperatura do 60°C, odczyn do pH 4,2), ilość chromu można ograniczyć o 8-5%, na podstawie wagi po wapniowaniu.

Niektóre garbniki mogą znacznie podnieść temperaturę kurczenia się włókien kolagenowych. Piklowanie i wstępne garbowanie można łączyć, choć piklowanie nie jest zawsze konieczne. W zależności od doboru garbników, wstępne garbowanie można przeprowadzić bez widocznego zmieniania właściwości skóry, aby nadać jej większą elastyczność podczas dalszej obróbki. Po wstępnym garbowaniu można przeprowadzić inne procesy związane z garbowaniem, takie jak garbowanie chromowe, garbowanie roślinne lub garbowanie z zastosowaniem żywicy.

### **Korzyści dla środowiska**

Wstępne garbowanie garbnikami niezawierającymi chromu można stosować w celu poprawy wchłaniania chromu i ograniczania ilości koniecznego chromu, choć wpływ garbników na środowisko należy poddać dokładnej ocenie. Przykładowo, glin wiąże się z większymi zagrożeniami dla środowiska niż chrom, ze względu na jego większą rozpuszczalność.

Efektywność wykorzystania garbników podczas następnego etapu garbowania chromowego wzrasta z 93% do 97%. W jednym z przypadków następną dawkę chromu zmniejszono z 15 kg Cr na tonę skóry surowej podczas tradycyjnego garbowania do 6,5 kg Cr na tonę skóry surowej [16, Frendrup 1999]. Niemniej jednak ceną, jaką trzeba zapłacić za to udoskonalenie, jest konieczność zastosowania garbników do wstępnego garbowania.

Zaletą takiej techniki jest to, że garbowana jest tylko skóra konieczna do produktu końcowego, przez co zmniejsza się ilość koniecznych garbników. Pozostałości (lub produkty uboczne, o wartości rynkowej) uzyskane z dwojenia i strugania (odpady ze strugania, pył zawieszony) po etapie wstępnego garbowania nie zawierają chromu, co w niektórych przypadkach jest zaletą podczas ponownego wykorzystania, recyklingu lub unieszkodliwiania odpadów.

Odpady ze strugania i skrawki, jako że są to zasadniczo materiały organiczne, są sprawdzonym doskonałym nawozem, równie dobrym jak odpady ze strugania i skrawki pochodzące z procesu garbowania z zastosowaniem chromu.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Skrawków pochodzących z garbowania bez zastosowania chromu nie można wykorzystać do produkcji, np. skóry materiałów włóknistych, ponieważ zwykle szybko ulegają gniciu i są kleiste.

We wstępnym garbowaniu z zastosowaniem aldehydu glutarowego należy używać fungicydów, w dawkach większych niż te wymagane przy garbowaniu z zastosowaniem chromu.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Wstępne garbowanie bez zastosowania chromu może nie znajdować zastosowania, jeśli skutki garbowania z zastosowaniem chromu muszą być zachowane w produkcie końcowym, lub też jeśli wstępne garbowanie powoduje niepożądane zabarwienie skóry wyprawionej. Końcowy kolor skóry

„wet blue” może mieć bardziej zielony odcień, w zależności od rodzaju zastosowanego wstępnego garbowania. Pojawiają się problemy związane z tym, że w specyfikacjach produktu często wskazane są określone wymagane kolory. Procedury farbowania muszą więc zostać dostosowane do różnych odcieni materiału. Jeśli skóry są na tym etapie sprzedawane, w praktyce trudno jest wybrać inne odcienie „wet blue” oraz przeprowadzić farbowanie oddzielnie dla różnych odcieni.

Aby uzyskać odpowiednią grubość, dwojenie skóry „wet white” musi zostać dostosowane z większą uwagą niż dwojenie po końcowym garbowaniu.

Technikę tę można stosować zarówno w nowych, jak i w istniejących zakładach. Przeprowadzane następnie chemiczne i mechaniczne procesy wymagają modyfikacji.

Wstępnie wygarbowana skóra może być rozdwojona i po struganiu, tym samym unika się strugania z zastosowaniem chromu i jeszcze bardziej ogranicza zużycie chromu konieczne na metr kwadratowy skóry wyprawionej. Ponadto istnieją dowody wskazujące, że wstępne garbowanie poprawia jakość skóry wyprawionej, zwłaszcza pod względem naprężenia lica.

### **Ekonomika**

Technika „wet white” wymaga przeprowadzenia dodatkowego procesu i w efekcie dłuższego czasu obróbki oraz dodatkowych kosztów związanych z substancjami chemicznymi.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną przyczyną wdrożenia tej techniki jest możliwość ograniczenia odpadów zawierających chrom.

### **Przykładowe zakłady**

Technikę tę stosuje się w niektórych zakładach w Europie.

### **Literatura przedmiotu**

[33, BLC 1995] [3, Andres 1995] [27, BASF 1997] [16, Frendrup 1999].

## **4.6.3.6 Wstępne garbowanie z zastosowaniem aldehydów, w efekcie którego otrzymuje się skórę niezawierającą chromu**

### **Opis**

Wstępne garbowanie z zastosowaniem aldehydów, po którym skórę poddaje się bardziej intensywnemu dogarbowaniu.

### **Opis techniczny**

Zadanie opracowania systemów wstępnego garbowania skóry „wet white” podjęto w celu rozwiązania problemów środowiskowych, a zwłaszcza w celu ograniczenia zawartości chromu w odpadach ciekłych i stałych. Systemy te coraz częściej stosuje się do produkcji skóry niezawierającej chromu o różnych określonych przeznaczeniach. Największym odbiorcą skóry niezawierającej chromu jest przemysł motoryzacyjny, w którym jest zapotrzebowanie na wysokiej jakości skórę wyprawioną. Istnieje kilka procesów umożliwiających wyprodukowanie wstępnie garbowanej skóry „wet white”. Jako garbników do garbowania właściwego można użyć niektórych aldehydów, które również

powszechnie stosuje się jako garbniki w garbowaniu wstępnym w celu otrzymania skóry niezawierającej chromu. Z uwagi na bezpieczeństwo w miejscu pracy w Europie nie stosuje się już w tym celu formaldehydu. Do wstępnego garbowania stosuje się powszechnie aldehyd glutarowy, lub, częściej, pochodne aldehydu glutarowego. Wstępne garbowanie z zastosowaniem aldehydów można traktować jako stabilizowanie skóry i należy uzupełnić tę procedurę dodatkowym garbowaniem.

### **Korzyści dla środowiska**

Ograniczenie emisji chromu do odcieków (brak uwolnień chromu) oraz mniejsza ilość stałych odpadów zawierających chrom. Aldehyd glutarowy jest powszechnie stosowaną substancją chemiczną. Podjęto szeroko zakrojone działania w celu monitorowania wszelkich potencjalnych negatywnych skutków w zakładzie oczyszczania ścieków miejskich i żadnych takich skutków nie odnotowano. Można także zastosować oksazolidynę, jednak szczegółowe dane dotyczące wpływu tej substancji na środowisko nie są jeszcze dostępne.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Dane operacyjne będą zależać od rodzaju wyprodukowanej skóry.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

W porównaniu z garbowaniem chromowym konieczne są większe ilości garbników do dogarbowania i substancji wypełniających. Skóry są poddawane jedynie wstępnemu garbowaniu i konieczne jest poddanie ich później garbowaniu jeszcze raz, np. z użyciem syntan lub garbników roślinnych.

We wstępnym garbowaniu z zastosowaniem aldehydu glutarowego należy używać fungicydów, w dawkach większych niż te wymagane przy garbowaniu z zastosowaniem chromu.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę tę można stosować tak w nowych, jak i w istniejących instalacjach. Należy zauważyć, że ze skóry „wet white” niezawierającej chromu otrzymuje się skórę wyprawioną o innych właściwościach fizycznych i związanych z farbowaniem. Aldehydy stosuje się często w połączeniu z garbnikami roślinnymi lub syntanami.

### **Ekonomika**

W porównaniu z techniką garbowania chromowego koszt wstępnego garbowania z użyciem aldehydu glutarowego jest około 20% wyższy. Sposoby unieszkodliwiania odpadów z garbowania z użyciem chromu mogą jednak stać się w przyszłości trudniejsze i bardziej kosztowne.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Głównym powodem wdrożenia tej techniki jest popyt konsumpcyjny. Niektóre właściwości, na przykład niski stopień kurczenia się w warunkach suchych, są istotne w przypadku tapicerki samochodowej. W przeszłości głównym czynnikiem przemawiającym za tą techniką była możliwość ograniczenia ilości chromu w ściekach i odpadach stałych.

### **Przykładowe zakłady**

Technikę tę stosuje się w kilku garbarniach w Europie. W szczególności są to instalacje produkujące skórę na potrzeby przemysłu motoryzacyjnego.

### **Literatura przedmiotu**

[85. Hauber i Knodler 2008].

## **4.6.3.7 Wstępne garbowanie oraz garbowanie roślinne przy wysokim wchłanianiu garbników**

### **Opis**

Zastosowanie garbników do garbowania wstępnego w celu lepszego wnikania garbników w skórę oraz zastosowanie krótkich kąpeli podczas garbowania z wykorzystaniem bębna.

### **Opis techniczny**

Na rynku dostępne są rozwiązania o dużym stopniu efektywności wykorzystania garbników (~ 95%). Ich wspólnym elementem jest etap wstępnego garbowania, na przykład przy użyciu polifosforanów lub syntan. Syntany są syntetycznymi garbnikami i zasadniczo przygotowuje się je jako sole kwasów polifeno-sulfonowych z różnych fenoli prostych lub z naturalnych związków fenolowych (np. lignosulfoniany) w drodze sulfonowania lub kondensacji. Dodanie syntan sprawi, że garbniki roślinne szybciej wnikną w skórę, dzięki czemu skróceniu ulegnie czas garbowania.

Garbowanie z zastosowaniem bębna można przeprowadzać z wykorzystaniem bardzo krótkich kąpeli – takie rozwiązanie pozwala garbnikom roślinnym wniknąć w skórę szybciej, skracając całkowity czas garbowania. Procesy z użyciem bębna stosowane do skór wykorzystywanych w podszwach są zaprojektowane jako systemy zamknięte, tak aby w ich trakcie uwalniała się jak najmniejsza ilość zalewy.

Skórę poddaje się piklowaniu i wstępnemu garbowaniu za pomocą kwasu siarkowego i polifosforanów, a następnie przenosi się ją do pojemników do barwienia, a na końcu do pojemników do garbowania. Czas trwania tego procesu trwa od 7 do 21 dni, a uwolnienie zalewy garbującej jest minimalne.

### **Korzyści dla środowiska**

Ograniczenie ChZT i BZT w odciekach, w porównaniu z garbowaniem roślinnym, przy mniejszej ilości wchłoniętych garbników roślinnych.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Niektóre przybliżone dane operacyjne dotyczące ilości odpadów na tonę skóry oraz zawartości w takich odpadach substancji zanieczyszczających pokazano w tabeli 4.12.

*Tabela 4.12: przybliżone dane dotyczące ilości odpadów i zawartości w takich odpadach substancji zanieczyszczających, na tonę skóry, po garbowaniu roślinnym, włącznie z piklowaniem, płukaniem i wybielaniem*

Ilość na tonę skóry	Pojemnik przeciwbieżny	Bęben	Piklowanie bez soli
Ilość wody, m <sup>3</sup>	3 - 4	3 - 4	
całkowita zawartość substancji stałych, kg	110 - 200	65 - 100	
materia zawieszona, kg	10 - 15	10 - 15	
BZT <sub>5</sub> , kg	40 - 75	25 - 35	
ChZT, kg	120 - 220	70 - 110	
Chlorek (Cl <sup>-</sup> ), kg	50		4
Źródło: [16, Frendrup 1999].			

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Ekstrakty stosowane w garbnikach roślinnych zawierają od 60% do 72% faktycznych garbników oraz od 28% do 40% innych związków, na przykład cukru, soli, gumy lub substancji nierozpuszczalnych, z których większość uwalniana jest do ścieków. W związku z powyższym ogólne wchłanianie garbników podczas tego procesu będzie rzędu 50-70% zastosowanego ekstraktu garbnika.

#### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technika zakładająca dużą efektywność zastosowania garbników roślinnych może być wykorzystywana zarówno w nowych, jak i w istniejących instalacjach. Można ją zastosować w pojemnikach lub bębnach lub też w przypadku metody z połączeniem pojemnika i bębna (jedną z możliwości jest rozpoczęcie procesów w pojemnikach i przeniesienie ich do bębna na końcowe garbowanie).

W efekcie garbowania roślinnego w bębnie otrzymuje się rodzaj skóry o bardzo różnych właściwościach (jest bardziej miękka i elastyczna, mniej napięta) niż ma to miejsce w przypadku skóry wytworzonej w pojemniku. Garbowanie w bębnie zajmuje na ogół co najmniej dwa dni, podczas gdy garbowanie w pojemniku może trwać miesiąc lub dłużej.

#### **Ekonomika**

Substancje chemiczne są droższe, ale koszt ten równoważy oszczędność czasu podczas obróbki. Jako że około 60% ceny rynkowej skóry wyprawionej stanowią koszty surowca, ograniczenie czasu obróbki jest finansowo korzystne.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Głównymi czynnikami przemawiającymi za tą techniką jest zwiększenie wchłaniania garbników roślinnych przez skórę oraz tym samym ograniczenie uwalniania, w szczególności, ChZT, a także skrócenie czasu poddawania skóry działaniu garbników roślinnych.

### **Przykładowe zakłady**

Garbowanie roślinne z zastosowaniem garbowania wstępnego w celu zwiększenia wchłaniania garbników przez skórę i ich penetracji stosuje się w wielu garbarniach w Europie.

### **Literatura przedmiotu**

[3, Andres 1995] [6, Europa 1992] [8, Higham 1994] [16, Frentrup 1999] [56, Pearson i in. 1999] [127, Slaats 1995].



## 4.7 Operacje przeprowadzane po garbowaniu

Dostępne są techniki umożliwiające zmniejszenie wpływu na środowisko wszystkich procesów stosowanych po garbowaniu (opisanych w części 3.9.5). Takie techniki omówiono w częściach 4.7.1, 4.7.2, 4.7.3, 4.7.4, 4.7.5, 4.7.6 i 4.7.7.

### 4.7.1 Zmiany w procesach mające na celu ograniczenie uwalniania metali

#### Opis

Zastosowanie garbowania o dużej efektywności wykorzystania garbników lub też poddawanie skóry garbowanej chromowo dojrzewaniu w celu ograniczenia odcieków chromu po garbowaniu. Filtrowanie pod kątem pojedynczych włókien skóry garbowanej chromowo.

#### Opis techniczny

Przy stosowaniu tradycyjnej techniki ilość chromu w ściekach, pochodząca z operacji przeprowadzanych po garbowaniu, wynosi około 1 kg na tonę skóry surowej, zgodnie z tabelą 4.13.

Tabela 4.13: źródła uwalniania chromu podczas operacji przeprowadzanych po garbowaniu

Źródła uwalniania chromu	kg chromu na tonę skóry surowej
Odciekanie	0,6
W przypadku cienkich włókien skóry	0,4
W przypadku barwników metalokompleksowych	0,03
Źródło: [16, Frentrup 1999].	

Ograniczenie odciekania chromu podczas procesów przeprowadzanych po garbowaniu można uzyskać poprzez garbowanie chromowe o dużym stopniu wykorzystania garbników lub umożliwiając skórze wygarbowanej „dojrzewanie” przez odpowiedni czas przed przeprowadzeniem procesów po garbowaniu.

Bardzo istotnym czynnikiem umożliwiającym osiągnięcie wysokiego stopnia utrwalenia barwników i emulsji jest zakończenie operacji przy względnie niskim pH (pH można doprowadzić do poziomu około 3,5). Obniżenie pH do poziomu poniżej 4 jest jednak jednocześnie istotnym czynnikiem powodującym odciekanie chromu ze skóry.

Kolejnym źródłem uwalniania chromu z operacji przeprowadzanych po garbowaniu są cienkie włókna po operacji strugania przyczepiające się do powierzchni skóry oraz wpadające do kąpiel, w których skóra jest myta lub neutralizowana. Włókna skóry z chromem można wyeliminować poprzez odsiewanie, np. za pomocą sita z drutu klinowego. Odsiewanie można przeprowadzać na miejscu lub jako pierwszy etap obróbki po poddaniu obróbce zalew zawierających chrom pochodzących z operacji przeprowadzanych po garbowaniu.

W przypadku barwników metalokompleksowych do skóry metalem koordynującym jest żelazo, chrom, miedź lub kobalt. Barwniki metalokompleksowe silnie wiążą się ze skórą, a metal zostaje integralną częścią molekuly barwnikowej. Maksymalny wkład chromu z tego źródła, jeśli skórę zabarwiono prawidłowo, wynosi 0,3% chromu w skórze oraz 0,03-0,05 kg chromu na tonę skóry surowej w ściekach.

Nieznacznego zwiększenia zawartości metalu można uniknąć, jeśli zastosuje się barwniki kwasowe niezawierające metali (pod warunkiem że można otrzymać te same właściwości końcowe, zwłaszcza w odniesieniu do odporności koloru na światło).

### **Korzyści dla środowiska**

Ilość metali (zwłaszcza chromu) w ściekach zostanie ograniczona.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Dane operacyjne będą zależeć od wytworzonego produktu.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Konieczne jest osiągnięcie zrównoważonego końcowego pH farbowania, ponieważ zakwaszenie skóry pod koniec procesu farbowania w celu lepszego utrwalenia barwnika może powodować zwiększone odciekanie chromu ze skóry.

Odsiewanie małych cienkich włókien z pierwszego płukania podczas operacji przeprowadzanych po garbowaniu spowoduje powstanie odpadów stałych.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Zasadniczo głównym powodem wdrożenia tej techniki jest dążenie do zmniejszenia uwalniania chromu z garbarni. Głównym powodem dążenia do unikania metali w barwnikach metalokompleksowych jest wytwarzanie skóry niezawierającej metali.

### **Przykładowe zakłady**

Technikę tę stosuje się w wielu zakładach w Europie.

### **Literatura przedmiotu**

[16, Frentrup 1999] [90, Tanneries 2008].

## **4.7.2 Zoptymalizowane dogarbowanie**

### **Opis**

Optymalizacja parametrów procesowych w celu zapewnienia maksymalnego wchłaniania substancji chemicznych stosowanych do dogarbowania.

### **Opis techniczny**

Garbniki stosowane w dogarbowaniu są głównym źródłem ChZT pochodzącego z operacji przeprowadzanych po garbowaniu. Ponadto w przypadku wyboru procesu dogarbowania ważnymi parametrami jest także zużycie wody i energii.

Parametry procesowe, np. ilość koniecznych substancji chemicznych, czas reakcji, pH i temperaturę, należy podczas obróbki przeprowadzanej po garbowaniu zoptymalizować, aby zminimalizować ilość odpadów zawierających substancje chemiczne i ograniczyć zanieczyszczenie środowiska.

### **Korzyści dla środowiska**

Zmniejszone uwalnianie do ścieków garbników stosowanych w dogarbowaniu.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Dane operacyjne będą zależą od właściwości wytworzonego produktu.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nie znaleziono żadnych wzajemnych powiązań między różnymi komponentami środowiska.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę tę można stosować zarówno w nowych, jak i w istniejących instalacjach.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Głównym powodem wdrożenia tej techniki jest dążenie do zmniejszenia uwalniania do ścieków garbników stosowanych w dogarbowaniu.

### **Przykładowe zakłady**

Technikę tę stosuje się w wielu garbarniach w Europie.

### **Literatura przedmiotu**

[91, Dostawcy 2008].

## **4.7.3 Zoptymalizowane farbowanie**

### **Opis**

Optymalizacja parametrów procesowych w celu zapewnienia maksymalnego wchłaniania barwników.

### **Opis techniczny**

Należy dążyć do jak największej efektywności wykorzystania barwników oraz do tego, by barwniki były silnie związane ze skórą. Substancje pomocnicze w farbowaniu, takie jak polimery amfoteryczne, mogą być stosowane w celu wzmocnienia procesu uzyskiwania intensywności barwnika. Ponadto stopień utrwalenia barwników zwiększa się wraz z obróbką w wyższych temperaturach (60°C) oraz w krótkiej kąpieli (100%). Co więcej, bardzo ważnym czynnikiem przy uzyskaniu wyższego stopnia utrwalenia barwników jest zakończenie operacji przy względnie niskiej wartości pH (pH zazwyczaj sprowadza się do poziomu 3,5).

### **Korzyści dla środowiska**

Substancje chemiczne zastosowane w procesie farbowania, które nie zostały wchłonięte przez skórę, są uwalniane do ścieków. Przyczyniają się do ChZT, a w niektórych przypadkach także do AOX. Takie substancje zabarwiają odcieki lub muszą zostać poddane ocenie jako pojedyncze substancje z uwagi na ich potencjalne oddziaływanie.

Wysoka efektywność wykorzystania zastosowanych barwników uniemożliwia odbarwienie ścieków, wskazując tym samym, że stężenie barwników w ściekach uwalnianych z garbarni jest poniżej 10 ppm (ponieważ ilość barwników w ściekach na poziomie 10 ppm lub wyższa jest widoczna dla ludzkiego oka).

#### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Zazwyczaj dodawanie barwników do skóry mieści się w zakresie około 2%, przy możliwym uzyskaniu wchłaniania na poziomie 96-99%.

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Obniżenie pH poniżej 4 jest ważną przyczyną odciekania chromu ze skóry.

#### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę tę można stosować zarówno w nowych, jak i w istniejących zakładach, ale wymaga ona dokładnego kontrolowania parametrów procesowych.

#### **Ekonomika**

Barwniki są zazwyczaj droższe niż inne produkty chemiczne wykorzystywane do produkcji skóry wyprawionej, w związku z czym duża efektywność ich wykorzystania (zmniejszona ilość barwników w odpadach) będzie miała pozytywny wpływ ekonomiczny.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Głównymi powodami wdrożenia techniki są względy estetyczne (unikanie ścieków odbarwionych) oraz ekonomiczne (odpady zawierające drogie barwniki).

#### **Przykładowe zakłady**

Technikę o wysokiej efektywności wykorzystania barwników stosuje się w wielu garbarniach w UE.

#### **Literatura przedmiotu**

[91, Dostawcy 2008] [113, Puentener 1998].

### **4.7.4 Zoptymalizowane natłuszczenie**

#### **Opis**

Optymalizacja parametrów procesowych w celu zapewnienia maksymalnego wchłaniania emulsji wodnych.

#### **Opis techniczny**

Emulsje wodne mogą być istotną przyczyną zanieczyszczenia ścieków, zwłaszcza przy produkcji skór miękkich, które wymagają zastosowania dużych ilości emulsji wodnych. Udoskonalenia tej techniki można osiągnąć poprzez efektywniejsze wykorzystanie emulsji, tym samym ograniczając poziom ChZT w ściekach. Dodanie polimerów amfoterycznych poprawia wykorzystanie emulsji wodnych.

### **Korzyści dla środowiska**

ChZT w ściekach pochodzących z operacji przeprowadzanych po garbowaniu można znacznie zmniejszyć. Można uznać, że wykonalne jest efektywne wykorzystanie emulsji wodnych równe do 90% stanu pierwotnego [56, Pearson i in. 1999].

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Nie przedłożono danych operacyjnych.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nie znaleziono żadnych wzajemnych powiązań między różnymi komponentami środowiska.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę tę można stosować zarówno w nowych, jak i w istniejących instalacjach.

### **Ekonomika**

Przeprowadzone badanie [84, Ludvik J. 2000] pokazuje, że koszty substancji chemicznych przy zastosowaniu rozwiązania silnego utrwalań i efektywnego wykorzystania są o 36% niższe niż w przypadku rozwiązań tradycyjnych.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną przyczyną wdrożenia tej techniki są względy związane z ochroną środowiska.

### **Przykładowe zakłady**

Technikę tę stosuje się w wielu garbarniach w Europie.

### **Literatura przedmiotu**

[84, Ludvik J. 2000] [91, Dostawcy 2008].

## **4.7.5 Zastąpienie związków azotu w procesach przeprowadzanych po garbowaniu** **Opis**

Zastąpienie żywic aminowych i amoniaku stosowanych jako „penetrator” barwnika.

### **Opis techniczny**

Związki amoniaku stosuje się na dwóch etapach operacji przeprowadzanych po garbowaniu. Żywice aminowe (żywice mocznikowo-formaldehadowe lub melaminowo-formaldehadowe) stosuje się w dogarbowaniu w celu nadania skórze wyprawionej naprężenia, zaś amoniak wykorzystuje się jako „penetrator” do barwników.

Żywice aminowe można zastąpić innymi substancjami wypełniającymi, zaś amoniak można zastąpić inną substancją pełniącą rolę penetratora. W garbarniach wytwarzających skórę obuwniczą rzadko stosuje się amoniak jako penetrator barwnika, ponieważ zasadowe pH może powodować rozluźnienie łąki. Wytwórcy skóry garbowanej chromowo przeznaczonej do tapicerki kiedyś stosowali

amoniak, ale po debacie dotyczącej obecności w skórze wyprawionej chromu sześciowartościowego, oraz prawdopodobieństwa tworzenia się śladów chromu sześciowartościowego w skórze na skutek amoniaku, wiele garbarni zastąpiło amoniak innymi substancjami zapewniającymi penetrację barwników.

W wielu garbarniach w Europie produkuje się duże ilości skóry niezawierającej chromu na potrzeby przemysłu motoryzacyjnego i nie ma w tym przypadku potrzeby stosowania amoniaku do penetracji barwnika. Skóra niezawierająca chromu jest tak anionowa, że barwniki anionowe penetrują ją bez konieczności stosowania żadnych dodatkowych substancji.

Ponadto penetrację barwnika można zwiększyć poprzez dokładną neutralizację za pomocą syntan neutralizujących, naturalnych lub syntetycznych anionowych garbarników do dogarbowania przed farbowaniem, krótkiej i zimnej kąpeli farbującej, lepszego kontrolowania pH przekroju skóry przed farbowaniem oraz, w stosownych przypadkach, poprzez wydłużenie czasu penetracji.

Za technikę dającą dobre rezultaty uznaje się stosowanie następujących soli podczas etapu neutralizacji:

- wodorowęglan sodu,
- mrówczan sodu,
- octan sodu,
- tetraboran sodu,
- syntany neutralizujące.

Ilość zastosowanych soli neutralizujących należy zoptymalizować tak, aby pH zalewy i skóry pod koniec procesu były do siebie zbliżone, oraz aby żadna niewykorzystana część soli nie dostała się do ścieków, a jeśli już się dostanie, to w bardzo małej ilości.

Zastosowanie amoniaku, soli amonowych oraz uwalniającego sól dwutlenku siarki (wodorosiarczyn sodu, siarczyn sodu, tiosiarczan sodu) uznaje się za mniej przyjazne dla środowiska, choć wykorzystanie tych substancji jest konieczne do wytworzenia pewnych rodzajów skóry.

### **Korzyści dla środowiska**

Udział w zawartości azotu w ściekach wynosi odpowiednio 0,2 kg azotu związanego organicznie na tonę skóry surowej z żywic aminowych oraz około 1 kg azotu amonowego (0,6-1,6 kg) na tonę skóry surowej z barwników. Takiego uwalniania azotu można uniknąć, jeśli zastosuje się zaproponowane techniki.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Na rynku istnieje kilka dostępnych formuł i dane operacyjne będą zależać od wybranej formuły.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nie znaleziono żadnych wzajemnych powiązań między różnymi komponentami środowiska.

## **Techniczne aspekty zastosowania**

Techniki te można stosować zarówno w nowych, jak i w istniejących instalacjach.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Powodem zastąpienia amoniaku inną substancją penetrującą jest dążenie do unikania możliwości powstawania śladów chromu sześciowartościowego w skórze wyprawionej. Innym powodem jest potrzeba obniżenia poziomów azotu w ściekach w niektórych garbarniach.

### **Przykładowe zakłady**

Techniki te stosuje wiele garbarni działających w Europie.

### **Literatura przedmiotu**

[84, Ludvik J. 2000] [91, Dostawcy 2008].

## **4.7.6 Stosowanie płynnych i niskopyłowych barwników**

### **Opis**

Płynne barwniki i odpylone barwniki w proszku stosuje się, aby ograniczyć lub wyeliminować pył zawieszony w powietrzu pochodzący z obszarów, w których przeprowadza się farbowanie.

### **Opis techniczny**

Barwniki płynne i barwniki generujące niskie poziomy pyłu stworzono w celu zapobiegania wpływu emisji pyłu na zdrowie pracowników zajmujących się produktami. Przez wiele lat odpylono praktycznie wszystkie barwniki w proszku. Dostawcy barwników zazwyczaj testują każdą partię i sprawdzają zgodność ze specyfikacjami dotyczącymi pylenia za pomocą standardowych metod badawczych. Małą ilość środka zapobiegającego pyleniu, takiego jak olej parafinowy (na ogół <1 %), miesza się z barwnikiem w proszku na krótko przed pakowaniem.

W przypadku substancji nierozpuszczalnych lub prawie nierozpuszczalnych w wodzie, dodaje się środki pomocnicze. W przypadku barwników płynnych oznacza to dodanie pomocniczych substancji chemicznych, aby otrzymać ich roztwór lub rozproszyc je w wodzie. Podczas doboru substancji pomocniczych należy zwrócić szczególną uwagę na Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska na ścieki (por. część 4.2.1).

Barwniki płynne zasadniczo składają się z następujących materiałów:

- woda i barwnik,
- rozcieńczalniki/wypełniacze (węglan wapnia, syntany, polimery itp.),
- surfaktanty (głównie stosowane w celu ułatwienia rozproszenia barwników nierozpuszczalnych w wodzie),
- substancja przeciwpiantwórcza (zazwyczaj dodawana razem z surfaktantem).

Informacje na temat dokładnego składu barwnika płynnego na ogół nie są podane przez producenta chemicznego, co oznacza, że ocena wpływu zastosowanego barwnika płynnego na środowisko może być trudna.

Obecnie barwniki w proszku produkuje się zazwyczaj w formie odpylonej.

### **Korzyści dla środowiska**

Główną korzyścią dla środowiska płynącą z zastosowania tej techniki jest ograniczenie lub wyeliminowanie pyłu zawieszonego w powietrzu pochodzącym z obszarów, na których przeprowadza się farbowanie.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Stosowanie barwników płynnych może powodować następujące problemy:

- problemy związane z magazynowaniem w kontekście przestrzeni koniecznej do przechowywania odpowiednich zapasów do produkcji różnokolorowych produktów wytwarzanych w garbarni;
- problemy związane ze stabilnością barwników podczas ich magazynowania przed zastosowaniem w produkcji;
- istniejące procesy farbowania należy dostosować do stosowania barwników płynnych, a to może prowadzić do znacznych kosztów związanych ze zmianą systemu.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Stosowanie barwników płynnych zwiększa zużycie energii koniecznej do transportu barwników, ponieważ do barwników płynnych konieczne jest wykorzystanie dużych ilości wody (transport wody).

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Techniki te można stosować zarówno w nowych, jak i w istniejących instalacjach.

### **Ekonomika**

Koszt barwników płynnych zazwyczaj jest wyższy niż w przypadku stosowania barwników w proszku, z powodu kosztów produkcyjnych (np. rozpuszczanie, dodawanie surfaktantów i emulgatorów itp.).

### **Przesłanki do wdrożenia**

Podstawowym powodem, dla którego należy wdrożyć te techniki, jest bezpieczeństwo w miejscu pracy. Stosowanie automatycznego dozowania barwnika jest łatwiejsze w przypadku stosowania barwników płynnych.

### **Literatura przedmiotu**

[91, Dostawcy 2008].



#### **4.7.7 Suszenie**

Procesy stosowane w celu suszenia skóry mają znaczny wpływ na właściwości końcowego materiału. Wybór metody suszenia zależy więc zawsze od rodzaju wytwarzanej skóry.

Suszenie wymuszone skóry jest w garbarni wśród procesów wymagających największych ilości energii (obok oczyszczania ścieków). Podczas naturalnego suszenia na powietrzu nie zużywa się energii, ale nie we wszystkich okolicznościach można zastosować to rozwiązanie, ponieważ takie suszenie wymaga sprzyjających warunków pogodowych.

Inne techniki suszenia to suszenie rozwieszonych skór lub suszenie zawieszonych skór (suszarnie komorowe lub tunelowe), suszenie próżniowe, suszenie metodą przetłaczania (suszarnie komorowe, tunelowe lub na powietrzu), suszenie za pomocą nacierania pastą lub suszenie dielektryczne/mikrofalowe w warunkach próżniowych.

Udoskonalone techniki suszenia opisano szczegółowo w części 4.12.3.

## **4.8 Powlekanie**

Działania związane z powlekaniami skóry wyprawionej, które wiążą się z zużyciem ponad 10 ton **rozpuszczalników** rocznie, muszą spełniać przepisy wprowadzone dyrektywą w sprawie ograniczenia emisji rozpuszczalników (obecnie zastąpione przepisami rozdziału V dyrektywy 2010/75/UE). Opracowano wytyczne dotyczące zastępowania i ograniczenia LZO w celu przestrzegania tych wymogów [116, AEAT Okopol 2009]. Wartości graniczne dla emisji, które dotyczą powlekania skóry, przedstawiono w tabeli 3.4.

Nieprzebranie tych limitów w zakładzie podlegającym przepisom rozdziału V oznaczałoby, że BAT nie są w nim przestrzegane, lecz jednocześnie przestrzeganie przepisów rozdziału V nie zwalnia z brania pod uwagę kwestii opisanych w BAT. Znacznie niższe dawki rozpuszczalników można osiągnąć podczas produkcji pewnych rodzajów skóry.

Na potrzeby rozdziału V dyrektywy 2010/75/UE zakłada się, że rozpuszczalniki stosowane w procesie powlekania podlegają emisji, o ile nie zostały odzyskane.

### **4.8.1 Udoskonalone techniki powlekania**

Dzięki ciągłym badaniom i rozwojowi w ostatnich latach emisje rozpuszczalników znacznie ograniczono. Osiągnięto taki efekt dzięki wprowadzeniu nowych materiałów powlekających opartych na wodzie, a także bardziej efektywnych metod aplikowania takich materiałów, na przykład udoskonalonych technik spryskiwania lub powlekania wałkami.

Powlekanie kurtynowe, powlekanie wałkami i spryskiwanie skóry znacznie się między sobą różnią. Rodzaje produkcji skóry i odpowiednich dla nich materiałów powlekających omówiono szczegółowo w następujących częściach.

#### **4.8.1.1 Odciskanie/powlekanie kurtynowe**

##### **Opis**

Skóra jest poddawana działaniu kurtyny płynu.

##### **Opis techniczny**

Skóra jest poddawana działaniu kurtyny płynu, który osadza się na powierzchni skóry. Technika tę stosuje się w celu zaaplikowania jedynie końcowych warstw.

##### **Korzyści dla środowiska**

Głównymi korzyściami dla środowiska są zmniejszone ilości odpadów i emisji rozpuszczalników do atmosfery.

##### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nieznane

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę tę można wprowadzić zarówno w nowych, jak i w istniejących zakładach, ale wymaga ona wykorzystania specjalnego sprzętu. Można ją porównać do powlekania wałkami, ale nie można jej stosować jako zamiennik powlekania poprzez spryskiwanie. Technikę tę można stosować w celu aplikowania warstw końcowych o dużej zawartości rozpuszczalników organicznych.

### **Ekonomika**

Koszt odpowiedniej maszyny wynosi około 70 000-80 000 EUR według cen z 2000 roku.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Nie przedstawiono informacji.

### **Przykładowe zakłady**

Kilka zakładów działających w Europie.

### **Literatura przedmiotu**

[56. Pearson i in. 1999].

## **4.8.1.2 Powlekanie wałkami**

### **Opis**

Końcową warstwę nakłada się wałkami.

### **Opis techniczny**

Końcową warstwę aplikuje się na powierzchni skóry siatką z wałkami zaciskającymi, podobnie do procesów stosowanych przy drukowaniu. Można tu wykorzystać różne wielkości zacisków wałka, różne kierunki aplikowania i różną prędkość poruszania się przenośnika taśmowego i wałków.

Proces ten stosuje się w szczególności, między innymi, aby poddać obróbce duże kawałki skóry, jednak ważnymi parametrami są tu stabilność, miękkość i grubość skóry. Operacja ta wymaga uważnego dostosowania prędkości, lepkości i czyszczenia wałków w odniesieniu do otrzymania pożądanej jakości. Technika ta może nie znajdować zastosowania w przypadku bardzo cienkich skór.

Pomimo prowadzonych cały czas badań i rozwoju, stosowanie technik powlekania wałkami uważa się za ogólnie powszechną praktykę, jako że stosuje je wiele garbarni. Na rynku dostępne są również bardziej specjalistyczne modele umożliwiające aplikację olejów, wosków i produktów z mikropianki, które stosuje się w kilku garbarniach w Europie.

Można zastosować taki sam przenośnik taśmowy/urządzenie do suszenia jak w przypadku kabiny do spryskiwania.

## **Korzyści dla środowiska**

Bardziej efektywne stosowanie materiałów powlekających umożliwia zmniejszenie ilości odpadów i ograniczenie emisji rozpuszczalników w odniesieniu do powlekania konkretnego obszaru, z korzyścią dla środowiska naturalnego. Inną korzyścią jest unikanie emisji mgły i cząstek stałych przy spryskiwaniu.

## **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Dane operacyjne będą w pełni zależeć od wytworzonego produktu. Dane dotyczące odpadów z procesu powlekania wynoszą 3-5% [16. Frendrup 1999], w porównaniu z 40% w przypadku spryskiwania tradycyjnego.

## **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nie znaleziono żadnych wzajemnych powiązań między różnymi komponentami środowiska.

## **Techniczne aspekty zastosowania**

Technika ta nie jest tak elastyczna jak spryskiwanie i może być stosowana wyłącznie do produkcji skór z powleczonym licem, nie zaś do skór anilinowych, rodzaju anilinowego lub pół-anilinowych. Technikę tę można wprowadzić zarówno w nowych, jaki i w istniejących zakładach, ale wymaga ona zakupu nowego sprzętu.

## **Ekonomika**

Koszty zakupu maszyny do powlekania z wałkami (3000 mm) wyposażonej w podajnik i trzy wałki to około 175 000 EUR [91. Dostawcy 2008].

## **Przesłanki do wdrożenia**

Głównym powodem wdrożenia tej techniki jest potrzeba zmniejszenia uwalniania rozpuszczalników do atmosfery.

## **Przykładowe zakłady**

W Europie powszechnie stosuje się maszyny powlekające za pomocą wałków do operacji wykończeniowych.

## **Literatura przedmiotu**

[16, Frendrup 1999] [56, Pearson i in. 1999] [91, Dostawcy 2008].

### **4.8.1.3 Udoskonalone techniki powlekania natryskowego**

#### **Opis**

Technika spryskiwania z bardziej efektywnym wykorzystaniem substancji powlekającej.

#### **Opis techniczny**

##### **Niskociśnieniowe pistolety natryskowe (ang. *HVLP spray gun*)**

Przy pomocy tego sprzętu rozpyla się substancję przy dużej ilości powietrza i niskim ciśnieniu. W związku z powyższym „odbicie” jest znacznie mniejsze w porównaniu ze spryskiwaniem tradycyjnym. Technika HVLP (ang. *high volume, low pressure*) nie daje jednak w pełni zadowalających rezultatów w przypadku niektórych produktów, takich jak skórzane cholewki lub odzież ze skóry, stosować ją można głównie w celu produkcji skórzanej tapicerki.

##### **Bezpowietrzne pistolety natryskowe**

Sam materiał do powlekania jest poddany działaniu ciśnienia. Następnie jest on rozpylany przez dyszę bez udziału powietrza. Bezpowietrzne spryskiwanie jest bardziej przydatne przy stosowaniu dużych dawek.

##### **Spryskiwanie wspomagane komputerowo**

Spryskiwanie wspomagane komputerowo oznacza wykorzystanie zautomatyzowanego systemu do zbadania obszaru, za pomocą mechanicznej czujki, elektrycznego oka lub systemu ultradźwiękowego, oraz do kontroli uruchamiania pistoletów tak, aby rozpylały one substancję tylko wtedy, gdy skóra znajduje się bezpośrednio przed nimi. Technika ta jest powszechnie dostępna, w bardziej lub mniej rozwiniętych wersjach. Należy uważać, aby sprzęt wykrywający skórę został prawidłowo dostosowany.

##### **Korzyści dla środowiska**

Spryskiwanie za pomocą pistoletów HVLP oraz rozpylanie bezpowietrzne poprawia efektywność spryskiwania do 75%, w porównaniu z efektywnością spryskiwania na niskim poziomie 30% w przypadku operacji z wykorzystaniem tradycyjnych technik [56, Pearson i in. 1999].

Spryskiwanie wspomagane komputerowo może zapobiec utracie do 75% substancji wykończeniowej spowodowanej nadmiernym rozpylaniem. Ogranicza się emisje mgieł ze spryskiwania, a w związku z tym że lepsza jest też efektywność powlekania, ograniczone zostają także emisje rozpuszczalników.

##### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Spryskiwanie za pomocą pistoletów HVLP lub pistoletów bezpowietrznych może nie być odpowiednie dla wszystkich materiałów powlekających. Sytuacja ta prawdopodobnie się zmieni wraz z udoskonaleniem materiałów powlekających o niskiej zawartości rozpuszczalników.

##### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nie przedstawiono informacji.

## **Techniczne aspekty zastosowania**

Techniki te można stosować zarówno w nowych, jak i w istniejących zakładach. Istniejący sprzęt można doposażyć, jednak koszty i obciążenie z tym związane będą zależne od rodzaju stosowanych w zakładzie rozwiązań.

## **Ekonomika**

Koszt nowej maszyny natryskowej wynosił w 2000 roku 200 000-500 000 EUR.

## **Przesłanki do wdrożenia**

Głównym powodem wdrożenia tych technik jest dążenie do ograniczenia ilości odpadów z materiałów powlekających oraz do zapewnienia zgodności z dyrektywą w sprawie ograniczania emisji rozpuszczalników (obecnie rozdział V) i innymi wymogami związanymi z ochroną środowiska.

## **Przykładowe zakłady**

W kilku zakładach w Europie zainstalowano bardziej efektywne maszyny natryskowe.

## **Literatura przedmiotu**

[56. Pearson i in. 1999] [37. Włochy 1998] [17. UNEP 1991] [16. Frendrup 1999]. [3. Andres 1995].

## **4.8.2 Operacje wykończeniowe oparte na wodzie**

### **Opis**

Stosowanie produktów wykończeniowych rozprowadzanych w wodzie, nie zaś w rozpuszczalniku.

### **Opis techniczny**

Podczas procesu wykończeniowego coraz częściej preferuje się rozwiązania oparte na wodzie, ze względu na wrażliwości związane z wpływem rozpuszczalników organicznych na środowisko oraz w celu przestrzegania przepisów [56. Pearson i in. 1999], [16. Frendrup 1999]. Do nałożenia warstw powlekających stosuje się różne techniki (zob. część 4.8.1). Procesy oparte na organicznych rozpuszczalnikach stosowanych w zamkniętych komorach do rozpylania lub zamkniętych systemach do suszenia, które oferują akceptowalne rezultaty pod względem środowiskowym, wymagają wprowadzenia kosztownych technik redukujących zanieczyszczenie środowiska (zob. część 4.10).

Aby osiągnąć takie same właściwości przy wykorzystaniu rozwiązań opartych na rozpuszczalnikach o niskiej zawartości materii organicznej lub opartych na wodzie, często należy zastosować substancje wiążące poprzecznie w odniesieniu polimerów wykończeniowych. Toksyczność takich substancji jest kwestią problematyczną, jednak na rynku są dostępne produkty z substancjami w mniej toksycznej lub mniej lotnej formie. Niemniej jednak przy korzystaniu z tych substancji i ich aplikowaniu należy zastosować odpowiednie środki ostrożności.

Rozpuszczalniki organiczne dodaje się do substancji wykończeniowej lub są one już wprowadzone do wykończeniowych substancji chemicznych (np. lakierów) przez ich dostawcę. W przypadku wielu substancji wykończeniowych skład nie jest określony pod kątem rodzaju i ilości rozpuszczalnika organicznego. Karty charakterystyki są zazwyczaj jedynym źródłem informacji dla garbarni.

W przypadku wszelkich rozpuszczalników organicznych stosowanych w procesie, których nie można zastąpić rozwiązaniami opartymi na wodzie, alternatywą jest zastosowanie rozpuszczalnika organicznego o najmniejszym oddziaływaniu na bezpieczeństwo miejsca pracy i środowisko naturalne, a także unikanie mieszanin w celu umożliwienia recyklingu.

Główne parametry oceny substancji wykończeniowych opartych na rozpuszczalnikach organicznych to:

- rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika organicznego w odniesieniu do jego toksyczności i możliwości jego recyklingu;
- efektywność redukcji zanieczyszczeń we wszystkich procesach, w których rozpuszczalniki organiczne mogą być na kolejnych etapach uwalniane, tj. również na etapie suszenia i przechowywania;
- wskaźnik recyklingu lub ponownego wykorzystania rozpuszczalnika organicznego.

Minimalny wymóg dotyczący substancji powlekających opartych na rozpuszczalnikach organicznych to odnotowywanie zużycia rozpuszczalnika w celu uwzględnienia nie tylko rozpuszczalników pochodzących z zakupionych rozpuszczalników, ale także rozpuszczalników zawartych w substancjach wykończeniowych. Jest to jedyny akceptowalny sposób obliczania całkowitych emisji LZO, ponieważ w praktyce nie jest możliwe monitorowanie emisji ulotnych. Uwolnienia LZO ze skóry podczas jej przechowywania szacuje się na 10% zastosowanych rozpuszczalników organicznych, które pozostają w skórze, oraz około 60% ilości emitowanej w tunelu do suszenia. Pozostałość ulega uwolnieniu podczas przechowywania [3. Andres 1995].

### **Korzyści dla środowiska**

Główną zaletą lakierów rozpuszczalnych w wodzie jest znaczne ograniczenie zużycia rozpuszczalników organicznych i ich uwolnień. Większość produktów wykończeniowych opartych na wodzie nadal jednak zawiera pewną małą ilość rozpuszczalników organicznych.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Odpowiedniość substancji powlekających opartych na wodzie zależy głównie od wytwarzanego produktu końcowego. Substancje powlekające są cały czas udoskonalane, a zakres ich zastosowań się zwiększa.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Wzajemnym powiązaniem pomiędzy różnymi komponentami środowiska jest większe zużycie energii w celu wysuszenia górnych powłok z substancji opartych na wodzie. Można również zaobserwować zwiększenie zawartości materii organicznej w ściekach pochodzących z procesów wykończeniowych.

## **Techniczne aspekty zastosowania**

Podstawowe substancje powlekające są zazwyczaj oparte na wodzie. Jeśli wymagane są bardzo wysokie standardy odporności powłoki końcowej na pocieranie na mokro, gięcie na mokro i perspirację, wtedy rozwiązania oparte na rozpuszczalnikach nie zawsze można zastąpić rozwiązaniami opartymi na wodzie [16, Frendrup 1999].

## **Ekonomika**

Zasadniczo rozwiązania oparte na rozpuszczalnikach i rozwiązania oparte na wodzie wiążą się z podobnymi kosztami.

## **Przesłanki do wdrożenia**

Przyjęcie tej techniki spowodowane było koniecznością zmniejszenia emisji rozpuszczalników do atmosfery, zgodnie z przepisami wdrażającymi rozdział V dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych (poprzednio: dyrektywa w sprawie ograniczania emisji rozpuszczalników).

## **Przykładowe zakłady**

Rozwiązania wykończeniowe wykorzystujące rozpuszczalniki oparte na wodzie wdrożono w większości garbarni w Europie. Przykładowymi zakładami są: Elmo Sweden AB (Szwecja), Vogl (Austria), Rino Mastrotto Group (Włochy), Gruppo Dani (Włochy).

## **Literatura przedmiotu**

[16, Frendrup 1999] [84, Ludvik J. 2000].



## 4.9 Oczyszczanie ścieków

Na oczyszczenie ścieków składają się poniższe odpowiednio dobrane procesy stosowane na terenie zakładu lub poza zakładem:

- oczyszczanie mechaniczne;
- oczyszczanie fizykochemiczne;
- oczyszczanie biologiczne;
- usuwanie związków azotu metodami biologicznymi

Procesy to można łączyć w różne kombinacje i realizować w dwóch lub trzech etapach. Sedymentacja zazwyczaj występuje na więcej niż jednym etapie.

Szczególnie ważne techniki oczyszczania ścieków z garbarni są następujące:

- Typowym zabiegiem jest utlenianie ścieków zawierających siarczki przed ich zmieszaniem z innymi ściekami (w szczególności ściekami o charakterze kwasowym) ponieważ przy pH niższym niż 9,5 mogłoby dojść do powstania gazowego siarkowodoru (zob. część 4.5.3.3). Jeśli ścieki zawierające siarczki mają zostać zmieszane z innymi ściekami przed pełnym utlenieniem, zabieg ten należy przeprowadzić w zamkniętym zbiorniku umożliwiającym odsysanie powietrza przez płuczkę.
- W przypadku przeprowadzania procesu wytrącania chromu (III) zazwyczaj rozdziela się strumienie ścieków na zawierające chrom i takie, którego go nie zawierają. Wytrącony chrom może zostać odzyskany do ponownego użycia. W sytuacji gdy nie możliwy jest rozdział strumieni dokładne zmieszanie ścieków zawierających chrom z pozostałymi strumieniami ścieków poprawia skuteczność działania oczyszczalni ponieważ chrom ma tendencję do wytrącania się w obecności białka w trakcie procesu wstępnego oczyszczania.
- Garbarnie generują ścieki o bardzo różnym składzie. Aby poradzić sobie z dużym stopniem zmienności w zakresie objętości i składu ścieków konieczne jest staranne monitorowanie i kontrola oczyszczalni w celu uzyskania jak największej skuteczności procesu oczyszczania ścieków. Konieczne może być również zwiększenie zdolności zatrzymywania ścieków.
- Stopień koniecznego oczyszczania ścieków na terenie zakładu zależy od dostępnej przepustowości komunalnej oczyszczalni ścieków lub wspólnej oczyszczalni ścieków. W niektórych przypadkach możliwe jest przeprowadzenie całego procesu oczyszczania ścieków poza zakładem. Ani objętość ani stężenie ścieków nie może przekraczać zdolności w zakresie obróbki ścieków oczyszczalni znajdujących się poza zakładem.

Aby chronić odbiornik wodny warunki w środowisku lokalnym mogą wymagać osiągnięcia stężeń zrzutu niższych niż te typowo wiązane z BAT.

Tabela 4.14 przedstawia dane dotyczące oczyszczalni prowadzonych przez garbarnie, natomiast w Tabeli 4.15 znajduje się przegląd skuteczności wynikającej z połączenia różnych działań w zakresie oczyszczania ścieków.

Tabela 4.14: Redukcja wybranych parametrów przez oczyszczalnie ścieków prowadzone przez garbarnie

Parametr			ChZT		BZT <sub>5</sub>		azot całkowity		S <sup>2-</sup>		Cr <sup>3+</sup>		Całkowita materia zawieszona		Przepływ wody
			mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	m <sup>3</sup> /d
Zakład Pojedyncza garbarnia 1 (IT)	Strumień wpływają cy	Redukcja	9800	94,2	4133	99,7	320 <sup>(1)</sup>	92,8 <sup>(1)</sup>			6,6	96,8			1250
	Strumień wyptywają cy		567		13		23 <sup>(1)</sup>				0,21				
Pojedyncza garbarnia 4 (IT)	Strumień wpływają cy	Redukcja	5425	95,4			425 <sup>(1)</sup>	71,8 <sup>(1)</sup>			184				700
	Strumień wyptywają cy		251		120 <sup>(1)</sup>										
Pojedyncza garbarnia (DE) <sup>(2)</sup>	Strumień wpływają cy	Redukcja	~ 10 000	~ 96	~ 4000 -6000 (3)	< 99,6	650 - 780	70 - 90	500 - 1000 <sup>(3)</sup> <sup>(5)</sup>	<	<300 <sup>(6)</sup>	< 99,9 <sup>(6)</sup>			<sup>(7)</sup>
	Strumień wyptywają cy		< 400		< 25 (3)		< 20 - 80 <sup>(4)</sup>				<1 <sup>(3)</sup>				
Pojedyncza garbarnia (DE) <sup>(8)</sup>	Strumień wpływają cy	Redukcja	3700 - 9970	~ 99			280 - 500	47 - 70			7 - 28 <sup>(10)</sup>	96,4 -97,5 <sup>(10)</sup>			<sup>(11)</sup>
	Strumień wyptywają cy		31 - 119		< 3 (9)		84 - 266				< 0,04 <sup>(9)</sup>				
Dwie garbarnie (AT)	Strumień wpływają cy	Redukcja	5000 - 6000	94,5 - 99,1	2500 - 3000	99 - 99,8	250 - 500	60 - 85							
	Strumień wyptywają cy		50 - 275		5 - 25		75 - 150								
Garbarnia Elmo (SE)	Strumień wpływają cy	Redukcja	9000	95 - 96	4300	99,8 - 99,9	630	96,3 -			7	99 - 99,5			600

Strumień wypływają cy	357 - 443	5,8 - 7,7	16 - 23	97,5		0,037 - 0,072	28 - 31 ( <sup>12</sup> )
<p>(<sup>1</sup>) Dane dotyczące azotu całkowitego oznaczonego metodą Kjeldahla</p> <p>(<sup>2</sup>) Garbarnia prowadząca garbowanie chromowe przy przetwarzaniu skór bydlęcych z surowych skór na skóry wykończone oraz z surowych skór na skóry „wet blue”. Oczyszczanie ścieków: dwuetapowe oczyszczanie biologiczne całości ścieków po recydingu chromu w ściekach oddzielonych z procesu garbowania. (1. etap: oczyszczanie biologiczne ścieków zawierających chrom; 2. etap: oczyszczanie biologiczne ścieków z 1. etapu oraz ścieków zasadowych nie zawierających chromu). O ile nie określono inaczej, wartości te są osiągnięte przy każdym pomiarze w normalnych warunkach. Sposób pobierania próbek: ujednolicona kwalifikowana próbka losowa. Częstotliwość pomiarów: dwa razy w tygodniu o ile nie określono inaczej.</p> <p>(<sup>3</sup>) Częstotliwość pomiarów: raz w tygodniu.</p> <p>(<sup>4</sup>) 20 mg/l osiąga się w optymalnych warunkach działania. Kiedy temperatura spada poniżej 12°C rozwój bakterii nityfikacyjnych zostaje zahamowany, dlatego też prawie całkowicie ustają procesy nityfikacji i denityfikacji.</p> <p>(<sup>5</sup>) Stężenie w oddzielnym strumieniu zasadowym zawierającym siarczki.</p> <p>(<sup>6</sup>) Stężenie chromu całkowitego w oddzielnym strumieniu zawierającym chrom (ścieki z zakładu recydingu chromu (1-3 mg/l) zmieszane ze ściekami z procesu garbowania wstępnego/wykańczenia).</p> <p>(<sup>7</sup>) Szczegółowe zużycie wody: 12 - 16 m<sup>3</sup>/t surowa skóra.</p> <p>(<sup>8</sup>) Garbarnia prowadząca garbowanie chromowe przy przetwarzaniu skór bydlęcych z surowych skór na skóry wykończone. Oczyszczanie ścieków: oczyszczanie biologiczne całości ścieków, w tym ścieków zawierających chrom; nie prowadzi się denityfikacji na pełną skalę; zrzut bezpośredni. Wartości minimalne i maksymalne na podstawie średniej miesięcznej. Sposób pobierania próbek: kwalifikowana próbka losowa. Częstotliwość pomiaru wartości ścieków: przynajmniej 2-3 razy w tygodniu o ile nie określono inaczej.</p> <p>(<sup>9</sup>) Wartości te są osiągnięte przy każdym pomiarze w normalnych warunkach.</p> <p>(<sup>10</sup>) Dane dla chromu całkowitego.</p> <p>(<sup>11</sup>) Zużycie wody: 20 - 25m<sup>3</sup> /t surowa skóra.</p> <p>(<sup>12</sup>) Średnie miesięczne.</p> <p style="text-align: center;"><i>Źródło:</i> [90, Tanneries 2008] [156, Austria 2011] [157, Rydin 2011] [160, Niemcy 2012].</p>							

Tabela 4.15: Typowe wyniki dla oczyszczalni ścieków prowadzonych przez garbarnię.

Parametry ( <sup>1</sup> )	ChZT		BZT <sub>5</sub>		Zawiesina		Chrom		Siarczki		N (TKN)		Przewodność mS	Barwa % Jednostka Pt-Co	Produkcja osadu kg suchej masy na tonę surowej skóry
	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l			
<b>Obróbka wstępna</b>															
Usuwanie tłuszczu (flotacja rozpuszczonym powietrzem)	20 - 40														
Utlanie siarczków (roztwory do wapnowania i płukania)	10								10						
Wytrącanie chromu								2 - 10							
<b>Oczyszczanie wstępne</b>															
Mieszanie + sedymentacja	25 - 35		25 - 35		50 - 70			20 - 30			25 - 35				80
Mieszanie + oczyszczanie chemiczne + sedymentacja	50 - 65		50 - 65		80 - 90			2 - 5		2 - 10	40 - 50				150 - 200
Mieszanie + oczyszczanie chemiczne + flotacja	55 - 75		55 - 75		80 - 95			2 - 5		2 - 5	40 - 50				150 - 200
<b>Oczyszczanie biologiczne</b>															
Oczyszczanie wstępne lub chemiczne + przedłużona aeracja	85 - 95	200 - 400	90 - 97	20 - 60	90 - 98	20 - 50		< 1		< 1	50	150			70 - 150 ( <sup>2</sup> )
Oczyszczanie wstępne lub chemiczne + przedłużona aeracja z nityfikacją i denityfikacją	85 - 95	200 - 400	90 - 97	20 - 60	90 - 98	20 - 50		< 1		< 1	80 - 90	30 - 60			130 - 150 ( <sup>2</sup> )
Oczyszczanie wstępne lub chemiczne + napowietrzona aeracja fakultatywna	80 - 90	300 - 500	85 - 95	60 - 100	85 - 90	80 - 120		< 1		< 1	50	80			100 - 140
Oczyszczanie beztlenowe (staw lub UASB) ( <sup>3</sup> )	65 - 75	500 - 700	60 - 70	150 - 200	50 - 80	100 - 200		< 2	0		20 - 30				60 - 100
Bioreaktor membranowy (MBR)	80 - 95	160 - 500	97 - 100	5 - 50	100	0		< 0.5	99	< 0.5					( <sup>4</sup> )
MBR + odwrócona osmoza (RO)													< 0.7 ( <sup>5</sup> )		
Sztucznie tworzone mokradła (po wstępnym oczyszczeniu)	70 - 80	300 - 400	85 - 95	60 - 100										85 - 90	

(<sup>1</sup>) Powyższe dane reprezentują typowe wartości dla skuteczności oczyszczania ścieków w garbarni do konwencjonalnych roztworów technologicznych służących do produkcji wykończonej skóry z surowca. Oczyszczanie wstępne ani biologiczne nie prowadzą do całkowitego odsolenia. Oczyszczanie chemiczne może zwiększyć poziom TDS.

(<sup>2</sup>) Bez oczyszczania chemicznego

(<sup>3</sup>) Zmieszanie z 75% ścieków bytowych.

(<sup>4</sup>) Około 7% zmetabolizowanego ChZT zostaje włączone do produkcji osadu nadmiarowego, w porównaniu do 30-50% w konwencjonalnych instalacjach aktywowanego osadu.

<sup>(5)</sup> Przy 50% stopniu odzysku odcieku.  
Źródło: [100, IUE 2006].

## 4.9.1 Oczyszczanie mechaniczne

### Opis

Przesiewanie ciał stałych, usuwanie tłuszczów, olejów i smarów oraz usuwanie ciał stałych poprzez sedymentację.

### Opis techniczny

Oczyszczanie mechaniczne obejmuje początkowe oczyszczanie surowych ścieków. Zawartość ciał stałych i materii organicznej w nieoczyszczonych ściekach, a co za tym idzie w ładunku ścieków kierowanym do biologicznego etapu oczyszczania można zmniejszyć dzięki wstępnej separacji osadów.

Wstępna obróbka obejmują **przesiewanie**, mające na celu usunięcie materiału gruboziarnistego, na przykład kawałków skóry i włókien skórzanych, które w innym razie zablokowałyby rury i pompy. Sita do przesiewania należy regularnie czyścić, najlepiej automatycznie oraz prowadzić ich regularną konserwację. Usunięty materiał jest bardziej stężony i łatwiej poddać go dalszej obróbce. Oczyszczanie mechaniczne może również obejmować **usuwanie** tłuszczów, olejów i smarów oraz osiadanie grawitacyjne (**sedymentacja**).

### Korzyści dla środowiska

Dzięki odpowiednio zaprojektowanym sitom możliwe jest usunięcie do 30-40% materii zawieszanej (w tym włosów i tłuszczów nie będących emulsją) ze strumienia ścieków surowych.

Zabieg wstępnego osadzania przeprowadzony na ściekach surowych może usunąć do 30% ChZT, tym samym zmniejszając zużycie chemikaliów w procesie flokulacji i ogólną ilość generowanego osadu.

### Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Konieczne jest znalezienie sposobu unieszkodliwiania oddzielonych odpadów stałych.

### Techniczne aspekty zastosowania

Oczyszczanie mechaniczne stosuje się zarówno w przypadku nowych jak i już istniejących instalacji.

### Przesłanki do wdrożenia

Główny powód zastosowania takiego sposobu oczyszczania to ochrona innych obiektów oczyszczalni przed uszkodzeniem, zapchaniem lub zatkanie przez materię stałą.

### Przykładowe zakłady

Zasadniczo wszystkie oczyszczalnie ścieków w Europie stosują mechaniczne oczyszczanie na jednym lub więcej etapach oczyszczania.

### Literatura przedmiotu

[16, Frendrup 1999] [56, Pearson i in. 1999].

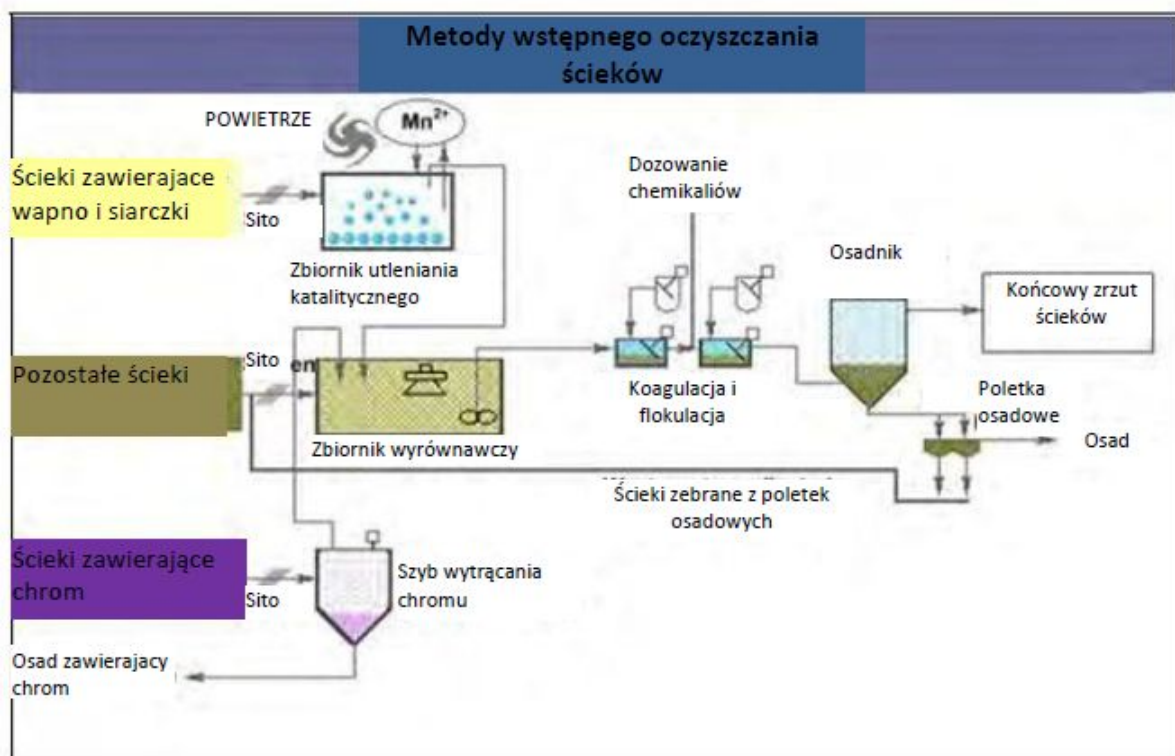
## 4.9.2 Oczyszczanie fizykochemiczne

### Opis

Utlenianie siarczków, wytrącanie chromu, usuwanie ChZT oraz substancji zawieszonych poprzez koagulację i flokulację.

### Opis techniczny

Oczyszczanie fizykochemiczne obejmuje utlenianie siarczków znajdujących się w ściekach z warsztatu mokrego, wytrącanie chromu, wyrównanie przepływu, fizykochemiczne oczyszczanie w celu usunięcia i zbilansowania ChZT. Typowy schemat oczyszczania fizykochemicznego przedstawia Rysunek 4.3. W przypadku stosowania odzysku chromu, ścieki zawierające chrom są zazwyczaj oczyszczane oddzielnie od ścieków z warsztatu mokrego.



Rysunek 4.3: Typowy schemat oczyszczania fizykochemicznego

### Usuwanie siarczków

W części 4.5.3.3 opisano jak przeciwdziałać uwalnianiu gazowego siarkowodoru. Siarczek ze ścieków można usuwać poprzez utlenianie katalityczne (napowietrzanie w obecności soli manganu) do tiosiarczanów oraz, w mniejszych ilościach, do siarczanów. Następnie tiosiarczan rozkłada się na siarkę i siarczyn, z którym tworzy równowagę. Nadtlenek wodoru jest drogi i stosuje się go przeważnie w połączeniu z napowietrzaniem w obecności soli manganu lub soli żelaza (II), aby uniknąć tworzenia się nieprzyjemnego zapachu.

Siarczki ze ścieków można również usuwać poprzez wytrącanie soli żelaza (II) i aerację. W wyniku aeracji tworzy się wodorotlenek żelaza (III) i siarka; czarny osad zmienia kolor na brązowy i osiada z łatwością. Oprócz wodorotlenku żelaza (III) osiadają również duże ilości substancji organicznych. Sole

żelaza można wykorzystywać do oczyszczania mieszanych ścieków z garbarni lub oddzielonych strumieni ścieków. Taki sposób wytrącania generuje bardzo duże ilości osadów, a jeśli sedymentacja jest niewystarczająca sole żelaza nadają ściekom brązową barwę. Najpowszechniejszym sposobem stosowanym przez garbarnie jest utlenianie katalityczne przy użyciu siarczanu manganu jako katalizatora.

Na sicie można przeprowadzić pełne utlenianie siarczków, jednak może zaistnieć konieczność połączenia tego procesu z utlenianiem siarczków w ściekach przeznaczonych do oczyszczalni. Aeracja może wyeliminować problemy z siarczkami. Nadmuch prowadzony jest za pośrednictwem zestawu dysz na podstawie wieży aeracyjnej. Sole manganu można dodawać ręcznie w procesie połączonym. Instalacje stałego utleniania siarczków są dostępne jako instalacje w pełni automatyczne.

Pienienie można zredukować poprzez zastosowanie substancji pomocniczych lub ograniczonej ilości nafty.

Utlenianie katalityczne nie zmienia w sposób nieodwracalny siarczków w siarczany; w rzeczywistości reakcja ta prowadzi do stworzenia (odwracalnych) związków chemicznych, które z czasem stają się z powrotem siarczkami (np. w trakcie magazynowania w zbiorniku homogenizacyjnym bez odpowiedniego mieszania). Dlatego też powyższy sposób oczyszczania nie jest uznawany za właściwy do przeprowadzania w stawach osadowych. W przypadku utleniania katalitycznego może dojść do wydzielenia się ze ścieków związków zawierających aminy, tym samym prowadząc do powstania nieprzyjemnego zapachu. Utlenianie biologiczne siarczków ze ścieków jest również możliwe w trakcie procesu biologicznego oczyszczania.

Jeśli ścieki zawierające siarczki zostaną zmieszane ze ściekami pochodzącymi z garbowania roślinnego do utleniania siarczków wystarczy dobre napowietrzenie, ewentualnie można użyć do tego celu soli glinu ponieważ sole żelaza tworzą czarne związki z garbnikami roślinnymi.

### **Wytrącanie chromu**

Wytrącanie chromu (III) to stosunkowo prosta technika, która działa skuteczniej jeśli przeprowadza się ją na oddzielnych strumieniach ścieków po przesiewaniu. Chrom wytrąca się jeśli zwiększymy pH powyżej 8 poprzez zastosowanie zasad takich jak wodorotlenek wapnia, tlenek magnezu, węglan sodu, wodorotlenek sodu lub metaglinian sodu. Chrom i inne metale wytrącają się w nierozpuszczalnych wodorotlenkach. Wartość pH potrzebna do procesu wytrącania zależy od rodzaju ścieków zawierających chrom jakie zostaną poddane oczyszczaniu. W przypadku wytrącania chromu (III) zazwyczaj rozdziela się strumienie ścieków zawierające chrom od tych, które go nie zawierają i przeprowadza się proces wytrącania chromu na oddzielonych strumieniach przed zmieszaniami ścieków. Jeśli rozdzielenie strumieni jest niemożliwe lub jeśli nie stosuje się odzysku chromu mieszanie można wykonać w warunkach zamkniętych, tak aby część lub całość zasadowości wykorzystywanej przy wytrącaniu chromu pochodziła z wapna wyływającego z warsztatu mokrego. Wytrącanie chromu omówiono w części 4.6.3.4.

Proces wytrącania może zahamować lub ograniczyć do niezadawalającego poziomu wpływ pozostałości materii organicznej, odczynników maskujących, czynników kompleksotwórczych, tłuszczu lub barwników w ściekach.



Należy również wziąć pod uwagę wpływ materii zawieszanej (włókna skórzane itp.) ponieważ sole chromu są pochłaniane przez powierzchnię cząsteczek i koloidów, tym samym hamując proces wytrącania w stopniu nie pozwalającym osiągnąć dopuszczalnych wielkości emisji. Przed zrzutem ścieków konieczne może być zastosowanie dodatkowego filtra dla przesączalnej materii stałej.

### **Wyrównanie przepływu**

Wyrównywanie przepływu i łączenie ścieków to zabiegi konieczne, aby poradzić sobie ze szczytowymi przepływami. Wyrównywanie można przeprowadzić po wstępnej obróbce poszczególnych strumieni ścieków, takiej jak na przykład utlenianie siarczków czy wytrącanie chromu.

Ścieki z różnych etapach procesu różnią się składem i powstają o różnych porach dnia. Aby wyrównać różnice w składzie ścieków i osiągnąć ich skuteczną stabilizację zbiorniki wyrównawcze muszą być w stanie magazynować ścieki przynajmniej z jednego dnia.

Łączenie ścieków często prowadzi do współstrącenia zanieczyszczeń tym samym poprawiając skuteczność usuwania ChZT. Konieczne jest dobre wymieszanie mieszanin, tak aby materia zawieszona nie opadała i aby zachowane zostały warunki tlenowe. Konieczne jest zainstalowanie mechanicznych urządzeń mieszających lub systemu wtrysku powietrza. Wtrysk powietrza sprzyja również procesowi flokulacji.

### **Usuwanie ChZT**

Znaczną część ChZT i materii zawieszanej można usunąć po procesie koagulacji i flokulacji. W celu optymalizacji procesu usuwania ChZT i materii zawieszanej należy kontrolować, pH ścieków tak aby pozostawało ono na poziomie, na którym środki koagulujące i flokulanty działają najskuteczniej.

Po ustawieniu odpowiedniej wartości pH i przestrzeganiu koniecznego okresu osadzania, do ścieków można dodać koagulant taki jak siarczan glinu, siarczan żelaza lub flokulant polimerowy. Zabieg ten prowadzi do powstania flokulantu, który dobrze się osadza i składa się ze strąconych chemikaliów oraz resztkowej zawartości materii organicznej i nieorganicznej w ściekach, w zależności od zastosowanej obróbki wstępnej. Jeśli na wcześniejszym etapie nie przeprowadzono wytrącania chromu, na tym etapie powstanie wodorotlenek chromu, który zostanie usunięty z wstępnego osadu. Siarczan żelaza usuwa również siarczki, jednak ma to swoje wady, które należy wziąć pod uwagę. Flokulacja polimerowa zwiększa skuteczność flokulacji, ale także znacznie zwiększa objętość generowanego osadu. Optymalną dawkę i warunki procesu zazwyczaj ustala się poprzez eksperymenty prowadzone na terenie zakładu.

Flotacja to sposób usuwania materii zawieszanej i innych rodzajów materii ze zmieszanych ścieków. Działa on na zasadzie odwrotności sedymentacji, wykorzystując drobne pęcherzyki powietrza lub gazu, które wynoszą materię zawieszoną na powierzchnię skąd może je usunąć.

Często stosuje się do tego celu flotację rozpuszczonym powietrzem (DAF). W saturatorze powietrze rozpuszcza się pod ciśnieniem z częścią oczyszczonych ścieków. Kiedy następnie w zbiorniku do oczyszczania ciśnienie obniża się powstają małe pęcherzyki powietrza, które wynoszą materię zawieszoną na powierzchnię. Zgarniarka od czasu do czasu usuwa wierzchni „kożuch”.

Proces flotacji opiera się na kondycjonowaniu chemicznym koagulantem i flokulantem strumienia zasilającego, tak jak w procesie sedymentacji, aby usprawnić proces separacji materii zawieszanej.

Wsad ściekowy może wymagać dostosowania pH, a następnie dodania odpowiedniego koagulantu. Konieczne może być również zastosowanie odpowiedniego flokulantu-polieliktrolitu, aby uzyskać optymalną separację na tym etapie, w szczególności w przypadku zawiesiny koloidalnej, oraz konieczne będzie dozowanie przed samym wprowadzeniem ścieków do zbiornika flotacyjnego.

### **Korzyści dla środowiska**

Powyższe techniki oczyszczania ścieków dają następujące korzyści dla środowiska:

- zmniejszenie stężenia substancji w ściekach, w szczególności chromu i siarczków oraz chemicznego zapotrzebowania na tlen;
- przygotowanie ścieków do oczyszczania biologicznego.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Dane operacyjne są bardzo różne. Niektóre dane dotyczące efektywności środowiskowej podano w Tabeli 4.14.

Stężenie siarczku sodu w oddzielonych strumieniach ścieków może wynosić od 0,6 do 8 g/l. Zazwyczaj dobrze wykonane utlenianie katalityczne kąpeli zawierającej siarczek daje stężenie siarczku na poziomie od 2 do 10 mg/l dla oddzielonych strumieni ścieków. Wartości poniżej 0,5 mg/l mogą być osiągnięte dla zmieszanych ścieków.

Niemiecka garbarnia referencyjna, w której w procesie utleniania siarczków jako katalizatora używa się siarczanu manganu osiąga stężenie siarczków na poziomie poniżej 2 mg/l w oddzielonych strumieniach ścieków, przed zmieszaniami ich z innymi ściekami [72, Niemcy 2000].

Utlenianie katalityczne siarczków odbywa się w napowietrzonym zbiorniku z dodatkiem siarczanu manganu. Dodatek siarczanu manganu zazwyczaj wynosi ok. 100-200 g/m<sup>3</sup> wody. Czas trwania procesu trwa około dnia.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Utlenianie siarczku prowadzi do powstania siarczanu. Konieczne może być ograniczenie uwalniania siarczanu do kanałów ściekowych z powodu szkód jakie może powodować siarczan w betonowych kanałach. Zastosowanie soli żelaza może zmienić barwę ścieków na czarną i zwiększyć objętość powstającego osadu wstępnego. W warunkach beztlenowych siarczany mogą z powrotem zmienić się w siarczki.

Powstaje osad będący odpadem do unieszkodliwienia. Wykorzystuje się wtedy dodatkowe chemikalia technologiczne i zwiększa się zużycie wody i energii.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę tą mogą stosować wszystkie zakłady prowadzące częściowe lub całkowite oczyszczenie ścieków.

### **Ekonomika**

Powstają znaczne koszty kapitałowe i bieżące.

## Przesłanki do wdrożenia

Redukcja stężenia substancji w ściekach pozwalająca spełnić warunki przyznawania pozwoleń i zmniejszyć obciążenie biologicznego etapu oczyszczania.

## Przykładowe zakłady

Wszystkie garbarnie prowadzące oczyszczanie ścieków stosują jakąś formę oczyszczanie fizykochemicznego.

## Literatura przedmiotu

[16, Frendrup 1999] [140, WE 2003].

### 4.9.3 Oczyszczanie biologiczne

#### Opis

Tlenowe oczyszczanie biologiczne ścieków przy użyciu bioaeracji.

#### Opis techniczny

Ścieki z garbarni po oczyszczeniu mechanicznym i (zazwyczaj) fizykochemicznym z zasady łatwo ulegają biodegradacji w zakładach oczyszczania biologicznego. Ścieki z garbarni można oczyszczać razem ze ściekami pochodzącymi z innych źródeł. Aby podtrzymać aktywność biologiczną konieczne może być dodanie niewielkich ilości fosforanu. Zazwyczaj do tego rodzaju oczyszczania korzysta się ze standardowych zakładów tlenowego oczyszczania biologicznego, których wielkość i zdolności zależą od warunków lokalnych, np. oczyszczanie w zakładzie lub poza nim. W przypadku oczyszczania ścieków z garbarni istotne znaczenie ma przedłużona aeracja.

Bakterie redukujące siarczaną rozwijają się w warunkach beztlenowych. Należy zabezpieczyć się przed uwalnianiem się siarkowodoru za pośrednictwem oczyszczania gazów wylotowych lub poprzez usuwanie związków siarki przed oczyszczaniem beztlenowym.

W procesie oczyszczania beztlenowego powstaje mniej osadów niż w procesie oczyszczania tlenowego. W przypadku beztlenowego oczyszczania ścieków z etapów obróbki w warsztacie mokrym odnotowuje się redukcję ChZT na poziomie 40-62%. Oczyszczanie biologiczne w połączeniu z oczyszczaniem fizykochemicznym może prowadzić do usunięcia ChZT na poziomie do 95%. W niektórych oczyszczalniach ścieków obecnie stosuje się oczyszczanie biologiczne bez oczyszczania fizykochemicznego, jako sposób na zmniejszenie całkowitej produkcji osadów.

Większość oczyszczalni biologicznych wykorzystuje metodę **czynnego osadu** (bioaeracji). Wykorzystuje on aktywność metaboliczną mikroorganizmów znajdujących się w zawiesinie. Mikroorganizmy przemieniają rozpuszczone, podlegające przemianie biologicznej składniki na dwutlenek węgla i czynny osad. Inne substancje takie jak metale są pochłaniane przez osad.

Utlenienie odbywa się w ciągle napowietrzanym zbiorniku. Zazwyczaj wystarczy aeracja trwająca od 6 do 12 godzin. Konwencjonalna oczyszczalnia biologiczna zużywa ok. 1,08-1,8 MJ energii na kg usuniętego BZT<sub>5</sub>.

Zmodyfikowana instalacja przedłużonej aeracji/niskoobciążonego osadu czynnego wymaga dłuższego czasu retencji, a tym samym daje lepszą ochronę przed obciążeniem udarowym. Czas retencji może wynosić od jednego dnia do trzech dni, natomiast wynikający z tego pobór energii wynosi więcej niż 3,6 JM na kg usuniętego BZT<sub>5</sub>.

### **Korzyści dla środowiska**

Technika ta może doprowadzić do zmniejszenia zapotrzebowania na tlen ścieków do poziomu, na którym można dokonać ich bezpiecznego zrzutu do zbiornika wodnego albo poziomu, na którym ścieki te spełniają specyfikację przedsiębiorstwa prowadzącego oczyszczanie poza terenem zakładu.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Dane operacyjne są bardzo różne. Niektóre dane dotyczące efektywności środowiskowej podano w Tabeli 4.14 i Tabeli 4.15.

W niektórych przypadkach osiągnięta efektywność energetyczna może być tak zaprojektowana, aby spełniać warunki przyznawania pozwolenia określonego w celu uzyskania zgodności ze środowiskowymi normami jakości i wykraczać poza zakres BAT.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Główne kwestie środowiskowe związane z tlenowym oczyszczaniem biologicznym wynikają z wprowadzenia tlenu do systemu oraz efektów takiego działania. Tlen można wprowadzić poprzez aerację, do której potrzeba dużego poboru energii. Usuwanie lotnych substancji ze ścieków prowadzi do powstawania nieprzyjemnego zapachu. Może być konieczne wydmuchanie powietrza zawierającego związki wonne przez system uzdatniania w celu jego oczyszczenia. Można także wykorzystywać oczyszczony tlen jednak niesie to ze sobą koszty własne. Ograniczenie emisji do powietrza z rowu cyrkulacyjnego jest niepraktyczne. Nadmiar osadu biologicznego tworzy odpady do unieszkodliwienia.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Biologiczne oczyszczanie ścieków jest konieczne przed zrzutem ścieków z garbarni do jakiegokolwiek naturalnego zbiornika wodnego. W niektórych przypadkach ścieki z garbarni są zrzucane do komunalnych oczyszczalni ścieków nawet przed procesem oczyszczania biologicznego.

### **Ekonomika**

Koszty kapitałowe i operacyjne są w znacznym stopniu zależne od hydrauliki i ładunku zanieczyszczeń. W przypadku skierowania ścieków do oczyszczania poza zakładem opłaty mogą różnić się w zależności od ich stężenia.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Zazwyczaj powodem zastosowania oczyszczania biologicznego jest spełnienie limitów emisji.

### **Przykładowe zakłady**

Elmo Sweden AB (Szwecja). Bader (Niemcy). Hulshof (Holandia). Acque del Chiamo Arzignano (Włochy). Cuoiodepur (Włochy). Ecologica Naviglio (Włochy).

### **Literatura przedmiotu**

[16. Frendrup 1999] [91. Suppliers 2008] [104. Rydin i in. 2006].

## **4.9.3.1 Usuwanie związków azotu metodami biologicznymi**

### **Opis**

Nitryfikacja związków azotu amonowego do azotanów, następnie redukcja azotanów do azotu gazowego.

### **Opis techniczny**

Związki amoniaku w ściekach pochodzą głównie z użycia chemikaliów zawierających związki amoniaku w procesie odwapniania i farbowania oraz z białek uwolnionych w warsztacie mokrym.

Usuwanie azotu to proces biologiczny przeprowadzany w dwóch etapach: nitryfikacja i denitryfikacja. Wstępnym etapem tego procesu jest amonifikacja, w ramach której azot zawarty w białkach zmienia się w azot amonowy, co z technicznego punktu widzenia stanowi proces poprzedzający nitryfikację.

Na etapie nitryfikacji azot amonowy zostaje utleniony do azotanu. Proces ten odbywa się w warunkach tlenowych, tzn. w obecności wolnego tlenu.

Na etapie denitryfikacji azotan zostaje zredukowany biologicznie do azotu gazowego, którego większość ucieka do atmosfery. Reszta azotu wiąże się z biomasą. Denitryfikacja zachodzi w warunkach beztlenowych, co oznacza, że w strefach beztlenowych kłaczków nie ma wolnego rozpuszczonego tlenu.

Niektóre zakłady do usuwania związków azotu metodami biologicznymi używają specjalnie przygotowanych kultur bakterii *Candidatus Brocadia anammoxidans* lub podobnych gatunków.

Proces nitryfikacji należy przeprowadzić w taki sposób aby nie doszło do ponownego tworzenia się siarkowodoru. Aby zapobiec emisji H<sub>2</sub>S garbarnia w Niemczech (zob. Przykłady zakładów poniżej) łączy proces denitryfikacji z prawie równoczesnym procesem biologicznego utleniania siarczków do siarczanów.

### **Korzyści dla środowiska**

Proces ten pozwala na redukcję następujących rodzajów obciążeń środowiska:

- emisji związków azotu do środowiska wodnego poprzez zamknięcie naturalnego cyklu azotowego;
- przedostawania się związków siarki do powietrza oraz związanej z tym emisji nieprzyjemnych zapachów;
- zużycia chemikaliów.

## Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Tabela 4.16 przedstawia przykładowe dane dla rocznych wartości w garbarni w Szwecji. Z danych tych wynika, że możliwe jest osiągnięcie redukcji emisji azotu na poziomie powyżej 85% ze ścieków garbarskich o stężeniu wyjściowym wynoszącym ok. 16-23 mg/l azotu całkowitego. W przypadku azotu amonowego zgłoszone miesięczne wartości na okres 2009-2011 wynoszą zasadniczo poniżej 10 mg/l z pewnymi wyjątkami w miesiącach letnich. Najnowsze dane za rok 2011 pokazują miesięczne wartości zawsze na poziomie poniżej 10 mg/l.

Tabela 4.16: Usuwanie azotu całkowitego oraz stężenie azotu amonowego w ściekach

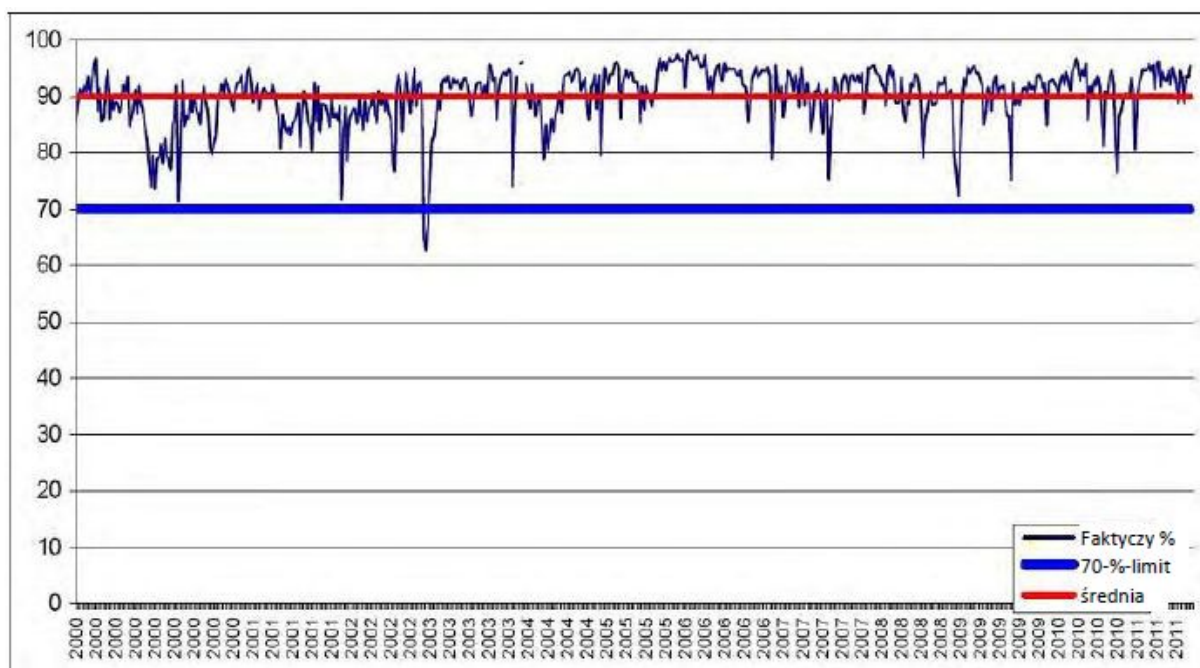
Rok	Azot całkowity (jako N)			Azot amonowy (jako NH <sub>4</sub> -N)
	Wpływający y (mg/l)	Wyptywający cy (mg/l)	Redukcja (%)	Wyptywający (mg/l)
2007	320	23	92,8	
2009	630	23	96,3	6,9
2010	630	16	97,5	5,2
2011				2,7

UWAGA: Wartości wyrażono jako średnioroczne obliczone na podstawie wartości miesięcznych (przeptywowa proporcjonalna miesięczna próbka wieloskładnikowa).

Źródło: [90, Tanneries 2008] [157, Rydin 2011] [158, Rydin 2012].

W przypadku szwedzkiego zakładu tworzy się warunki tlenowe i beztlenowe (niezbędne do usuwania azotu) poprzez wyłączenie aeracji kiedy przebiega proces denitryfikacji.

W niemieckiej garbarni, która zaczęła od stężenia na poziomie 650-780 mg/l, w ostatnich 12 latach osiągnięto średnią redukcję azotu całkowitego na poziomie 90%, przy zakresie operacyjnym wynoszącym od 70 do 95% (zob. Rys. 4.4).



Rysunek 4.4: Seria danych z 12 lat odnosząca się do wskaźnika usuwania azotu w niemieckiej garbarni

Przez większość czasu stężenie azotu amonowego wynosiło poniżej 10 mg/l, chociaż w okresie zimowym lub po przestojach w produkcji osiągnięcie takich wyników jest niemożliwe. Połączone biologiczne utlenianie siarczków stosowane w tym zakładzie ogranicza zakres alternatywnego oczyszczania fizykochemicznego, tym samym zmniejszając zużycie chemikaliów oraz zakres związanych z nimi efektów wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska opisanymi w odniesieniu do usuwania siarczków w części 4.9.2 [155, Bader 2011].

Nitryfikacja/denitryfikacja jest podatna na działanie substancji toksycznych i hamujących. W szczególności problemem w przypadku tej metody mogą być wahania w obecności znacznego stężenia chloru. Inne chemiczne czynniki hamujące nitryfikację oraz wysokie stężenie środków bakteriobójczych lub grzybobójczych mogą również zahamować proces nitryfikacji. Aby proces ten był stabilny konieczny jest wysoki poziom kontroli i systemy monitorujące.

Nitryfikacja wymaga długiego okresu przebywania, niskiego stosunku masy pożywek do masy mikroorganizmów w komorze napowietrzania, długiego czasu przebywania komórek (wiek osadu) oraz odpowiedniego buforowania.

Bakterie nitryfikacyjne biorące udział w pierwszym etapie procesu działają w sposób optymalny przy temperaturze w zbiorniku powyżej 20°C. Przy temperaturze poniżej 12°C ich aktywność prawie całkiem ustaje. Nitryfikacja i denitryfikacja nie są zatem możliwe przy temperaturze poniżej 12°C. Po okresie rozgrzewania instalacji osiągnięcie stabilnych warunków technologicznych w procesie nitryfikacji zajmuje do 20 dni.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

O ile nie zastosuje się odpowiednich środków zapobiegawczych może dojść do powstania nieprzyjemnych zapachów.

Zużycie energii elektrycznej w oczyszczalni ścieków zwiększa się przy włączeniu do procesu etapu nitryfikacji, jednak wzrost ten można kontrolować poprzez zastosowanie dostępnych technologii energooszczędnych. Ponadto etap denitryfikacji zmniejszy zużycie energii potrzebnej do aeracji. W garbarni w Niemczech szczegółowy łączny poziom zużycia energii w przeliczeniu na jednostkę usuniętego ChZT utrzymuje się na poziomie poniżej 0,7 kWh/kg (lub 2,5 MJ/kg) na wszystkich etapach oczyszczania ścieków, w tym usuwania związków azotu. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu silników elektrycznych zasilanych przez falownik oraz regularnym i profesjonalnym przeglądom utrzymania i eksploatacji.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Powyższą metodę można wprowadzać przy budowie nowych instalacji (oczyszczalni ścieków). Ze względu na wymogi przestrzenne wprowadzenie tej technologii w już istniejących instalacjach może być trudne.

### **Ekonomika**

Koszty inwestycyjne oczyszczalni stosującej powyższą metodę będą wyższe z powodu większego rozmiaru zbiorników do oczyszczania ścieków w tych oczyszczalniach.

Na przykład koszty inwestycji w przypadku zakładu w Szwecji wyniosły ok. 4,3 mln EUR (w tym 914 000 EUR z unijnego instrumentu finansowego LIFE), natomiast wymiary zakładu umożliwiają przepływ ścieków na poziomie ok. 1250 m<sup>3</sup>/dziennie. Koszty bieżące to głównie koszty związane z personelem, chemikaliami, energią, utrzymaniem i oczyszczaniem osadów. Koszty niektórych parametrów (personel i energia) różnią się pomiędzy poszczególnymi krajami UE i dlatego szacunek kosztów bieżących na poziomie europejskim może być trudny do określenia. Łączne koszty oczyszczanie dla zaprojektowanego przepływu, w tym koszty inwestycji (amortyzacja w ciągu 20 lat, brak oprocentowania), ale bez kosztów obróbki osadu wynoszą ok. EUR 1,5-1,6 na m<sup>3</sup>, co jest ceną konkurencyjną w oczyszczaniu ścieków.

W przypadku niemieckiego zakładu zgłoszono koszty inwestycji na poziomie ok. 220 000 EUR za etap denitryfikacji.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Za wdrożeniem tej technologii przemawia konieczność redukcji emisji związków azotu z garbarni, tak aby spełnić warunki wydawania pozwoleń. Powyższa technologia jest stopniowo wprowadzana w państwach o surowych limitach uwalniania azotu.

### **Przykładowe zakłady**

- Elmo Sweden AB, Szwecja
- Bader Leather, Niemcy.

### **Literatura przedmiotu**

[104, Rydin i Svenson 2006] [155, Bader 2011] [158, Rydin 2012].

## **4.9.4 Przetwarzanie po oczyszczaniu i przetwarzanie osadu**

### **Opis**

Usuwanie zawiesiny poprzez sedymentację, odwadnianie osadu i flotację wtórną.

### **Opis techniczny**

Na potrzeby kompleksowego oszacowania ilości wytwarzanych odpadów należy uwzględnić obydwie udziały w generowaniu osadu: najpierw w garbarni, a następnie w oczyszczalni ścieków (miejskiej lub położonej poza terenem zakładu). W garbarni proces wytrącania skutkuje nie tylko usunięciem metali ciężkich, ale również składników organicznych, które mogą przyczynić się do podwyższenia ChZT.

W celu usunięcia zawiesiny stosuje się (pionowe) zbiorniki sedymentacyjne lub flotację. Separacja aktywnego osadu i oczyszczonego strumienia ścieków dokonywana jest zwykle poprzez sedymentację ciągłą w zbiorniku po oczyszczeniu. W osadzie po sedymentacji pierwotnej może znajdować się jedynie 3-5% substancji stałych. Przetwarzanie osadu obejmuje pompowanie lub grawitację.

W ramach **sedymentacji** osad separowany jest od fazy ciekłej poprzez osadzanie grawitacyjne. Istotne jest zapewnienie odpowiednio długiego czasu retencji, aby zapobiec nadmiernym zawirowaniom i zapychaniu. Taka segregacja substancji stałych może nie być kompletna, w efekcie czego zawiesina może być przenoszona do zrzucanych ścieków. Tym samym możliwe jest naruszenie niektórych wartości granicznych emisji.



W celu zmniejszenia objętości osadu do utylizacji najczęściej stosowane jest **odwodnienie**. Osady można odwodnić za pośrednictwem pras filtracyjnych, pras taśmowych, wirówek i obróbki cieplnej. W większości przypadków konieczne jest dodanie flokulantów. Prasy filtracyjne mogą wyprodukować placek zawierający do 40% suchych substancji stałych, natomiast prasy taśmowe produkują placek zawierający do 20-25% suchych substancji stałych. Wirówki przydatne są do generowania osadu zawierającego do 25-45% suchych substancji stałych. W efekcie obróbki cieplnej powstaje placek zawierający do 90% suchych substancji stałych. Przed odwodnieniem można zastosować zagęszczacze osadu, aby dalszy osad był bardziej gęsty.

### **Korzyści dla środowiska**

Główne korzyści dla środowiska związane z zastosowaniem tych technik obejmują zmniejszenie zawiesiny w ściekach oraz obniżoną zawartość wody w osadzie (co rozszerza możliwości w zakresie jego utylizacji).

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Osad podlega rozkładowi w trakcie obróbki i składowania, co może być uciążliwe i zagrażać uwolnieniem siarkowodoru w trakcie składowania i odwadniania. Osad może zatem wymagać dalszego przetworzenia minimalizującego te uciążliwości i zagrożenia.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę tę można stosować we wszystkich zakładach wytwarzających osad.

### **Ekonomika**

Istotnym czynnikiem jest zużycie energii. Obniżone koszty transportu utylizowanego osadu stanowią korzyść ekonomiczną.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główne przesłanki do zastosowania tej techniki obejmują produkcję czystszych ścieków, obniżoną zawartość wody w osadzie oraz większe możliwości w zakresie utylizacji osadu.

### **Przykładowe zakłady**

Wiele zakładów europejskich zapewniających oczyszczanie ścieków.

### **Literatura przedmiotu**

[16, Frentrup 1999].

## **4.10 Ograniczanie emisji do powietrza**

### **4.10.1 Zapach**

#### **Opis**

Techniki kontrolowania emisji zapachu do powietrza.

#### **Opis techniczny**

Uciążliwy zapach może powstawać w wyniku rozkładu nieprawidłowo solonych lub składowanych skór, nagromadzonych odpadów, procesów w warsztacie mokrym oraz w nieprawidłowo kontrolowanych i utrzymywanych oczyszczalniach.

Zapachy nie muszą być szkodliwe czy toksyczne, jednak są uciążliwe dla sąsiadów, co daje podstawy do skarg. Poza naturalnym, charakterystycznym zapachem skór surowych, bakterie rozkładające materię organiczną mogą wytwarzać zapachy związane z rozpadem gnilnym. W interesie garbarza jest zapobieganie uszkodzeniu skór poprzez rozkład (kapitał zainwestowany w skóry jest stosunkowo duży). Takich zapachów skór surowych można łatwo uniknąć u źródła, przestrzegając właściwego składowania i solenia surowych skór. Aby zapobiec wytwarzaniu się tych zapachów w związku z odpadami, warsztatem mokrym i oczyszczaniem ścieków, należy zapewnić prawidłową kontrolę tych czynności. Odpady należy metodycznie usuwać, zanim ich rozkład spowoduje problemy.

Niektóre substancje toksyczne, np. siarkowodór, tiole, amoniak, aminy, aldehydy, ketony, alkohole czy kwasy organiczne, również wydzielają uciążliwy zapach. Może być konieczne ograniczenie tych emisji.

Redukcję emisji z poszczególnych etapów procesu można przeprowadzić za pośrednictwem działań zintegrowanych z procesem, omówionych w częściach 4.4 i 4.5.3.3.

Możliwe jest zainstalowanie systemów oczyszczania powietrza wylotowego w celu usunięcia substancji toksycznych i zapachów – zob. część 4.10.3.

### **4.10.2 Rozpuszczalniki organiczne**

#### **Opis**

Techniki kontrolowania emisji rozpuszczalników organicznych do powietrza.

#### **Opis techniczny**

Ze względu na ograniczone zastosowanie i efekty technik redukcji emisji do powietrza, najlepszym wariantem zmniejszania emisji LZO jest stosowanie systemów na bazie wody oraz optymalizacja techniki nakładania (zob. części 4.8.2 i 4.8.1).

Techniki ograniczania emisji są istotne dla ochrony środowiska, jednak w efekcie nacisk związany z zanieczyszczeniami przesunął się z powietrza na wodę i odpady. Odzyskiwanie rozpuszczalników organicznych powinno być traktowane priorytetowo w porównaniu ze wszelkimi rozwiązaniami stosowanymi na końcu łańcucha zanieczyszczeń. Należy podkreślić, że odzyskiwanie i ponowne wykorzystywanie rozpuszczalników organicznych jest wykonalne wyłącznie pod warunkiem stosowania jedynie ograniczonej liczby rozpuszczalników organicznych.

Istnieją różne techniki redukujące emisje LZO:

- płukanie na mokro
- adsorpcja
- biofiltr
- spalanie.

Płukanie na mokro to standardowa technika oczyszczania gazu, jednak największą skuteczność wykazuje w odniesieniu do pyłu i aerozoli. Rozpuszczalniki rozpuszczalne w wodzie ulegają rozpuszczeniu w wodzie płuczącej. Zwiększone wykorzystywanie materiałów wykończeniowych rozpuszczonych w wodzie, przede wszystkim na bazie glikoli lub alkoholi, przyczyniło się do zwiększenia efektywności techniki płukania na mokro. Obecnie w drodze płukania na mokro można usunąć około 50% uwalnianych rozpuszczalników [151, Rydin 2011].

Techniki adsorpcji, np. przy użyciu węgla aktywnego, działają wyłącznie wówczas, gdy wskaźnik stężenia/pojemności znajduje się w określonym przedziale i pozostaje stosunkowo stabilny podczas ładowania adsorberów (desorpcja strumieniami spalin o mniejszym ładunku). Adsorpcja za pomocą węgla aktywnego to standardowa technika ograniczania halogenowanych węglowodorów. Z materiału adsorpcyjnego można odzyskać niektóre rozpuszczalniki organiczne w drodze desorpcji. Po wyczerpaniu zdolności do recyklingu materiał adsorpcyjny należy poddać utylizacji. W przypadku halogenowanych węglowodorów, filtry z węglem aktywnym to jedyna metoda uzyskania wymaganego poziomu redukcji.

Można stosować również biofiltry. Poza usuwaniem zapachów można je wykorzystywać do utleniania rozpuszczalnych rozpuszczalników organicznych, takich jak alkohole, ketony, estry i eter. Aby biofiltry działały prawidłowo, należy uważnie kontrolować parametry procesów. Biofiltrów nie można stosować w przypadku strumieni spalin o wysokich stężeniach.

Spalanie (katalityczne lub ciepłe) to sprawdzona, ale kosztowna metoda ograniczania emisji rozpuszczalników organicznych i zapachów [8, Higham 1994].

### **Korzyści dla środowiska**

Redukcja emisji LZO do środowiska.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Produkcja odpadów w postaci ciekłej lub stałej bądź spalin ze spalania.

### **Ekonomia**

Spalanie nie jest opłacalne na małą skalę oraz w przypadku niewielkich stężeń emitowanych w procesie apreturowania skór.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Do niektórych emisji rozpuszczalników stosują się obecnie ograniczenia prawne.

### **Literatura przedmiotu**

[8, Higham 1994] [151, Rydin 2011] [153, Gerrard 1999] [162, DE 2010].

### **4.10.3 Amoniak i siarkowodór**

#### **Opis**

Ograniczanie emisji amoniaku i siarkowodoru poprzez płukanie i/lub biofiltrację.

#### **Opis techniczny**

Po wykorzystaniu wszystkich pierwotnych działań obniżających emisje amoniaku i siarkowodoru, substancje te są zwykle usuwane dzięki systemom wentylacji wyciągowej. O ile rozcieńczenie pomiędzy punktem uwolnienia a receptorami nie obniży stężenia do poziomu poniżej tego, w którym możliwe jest wystąpienie uciążliwych zapachów, konieczne jest oczyszczenie powietrza wylotowego.

Niższe stężenia tych substancji można ograniczyć za pomocą biofiltrów, jednak przy wyższych stężeniach substancje te zatrują mikroorganizmy odpowiedzialne za oczyszczanie. Przy takich stężeniach przed zastosowaniem biofiltrów lub w ich zastępstwie można zastosować płukanie na mokro. W płukaniu na mokro amoniaku wykorzystuje się roztwór kwaśny, a siarkowodoru – zasadowy, taki jak nadtlenek wodoru lub mieszanina wodorotlenku sodu i podchlorynu sodu.

#### **Korzyści dla środowiska**

Redukcja uciążliwych zapachów.

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska obejmują:

- zwiększone zużycie energii przez systemy wyciągowe
- produkcję ścieków z płuczki.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Ograniczenie uciążliwych zapachów.

#### **Literatura przedmiotu**

[153, Gerrard 1999].

### **4.10.4 Pyły i inne cząstki**

#### **Opis**

Techniki kontroli emisji pyłów i innych cząstek stałych do powietrza.

#### **Opis techniczny**

Emisje do atmosfery cząstek stałych mogą wystąpić nie tylko w efekcie czynności mechanicznych, takich jak walcowanie, szlifowanie czy międlenie, ale również w trakcie obróbki środków chemicznych stosowanych w procesie w postaci proszków. Środki stosowane do wytrawiania mogą wykorzystywać trociny jako nośnik. Parametry szacowania emisji cząstek stałych obejmują stężenie, skład chemiczny i rozmiar cząstek.

Wyciąg powietrza zawierającego cząstki stałe związany jest z bezpieczeństwem i ochroną pracy. Filtracja powietrza wylotowego jest niezbędna dla ochrony środowiska. W przypadku wysoce efektywnej filtracji powietrze można przekierować z powrotem do miejsca pracy.

W celu zapewnienia najskuteczniejszej kontroli pyłów oraz zapobiegania emisjom niezorganizowanym należy uwzględnić następujące czynniki:

- Pył należy kontrolować u źródła, np. jedna garbarnia stosuje rozpuszczalne opakowania pyłujących środków chemicznych stosowanych w procesie.
- Czynności i maszyny wytwarzające pył należy umieścić w tej samej strefie, aby ułatwić pochłanianie pyłu.
- Systemy pochłaniania pyłu projektowane są i instalowane z uwzględnieniem danego materiału i sytuacji. Wentylatory powinny być zaprojektowane w określonym celu i odprężone przed wyważeniem dynamicznym na potrzeby niskiego zużycia energii i poziomów hałasu. Przewody powinny być zaprojektowane dla pożądanego ciśnienia ssania przy osłonie wentylacyjnej maszyny oraz dla zapewnienia sprawnego przepływu powietrza. Należy uwzględnić spadki ciśnienia sprzętu pochłaniającego pył.

W tabeli 4.17 przedstawiono techniki pochłaniania cząstek stałych.

*Tabela 4.17.: Techniki pochłaniania cząstek stałych*

<b>Cyklony</b>	Cyklony umożliwiają wysokoefektywne pochłanianie większych cząstek przy stosunkowo niskich kosztach kapitałowych i bieżących. Można je również stosować w połączeniu z filtrami workowymi i płukaniem na mokro.
<b>Płuczki</b>	Systemy płuczek mogą obejmować płuczki Venturiego, płuczki natryskowe, płuczki z wypełnieniem nieruchomym/ruchomym lub odpylacze cyklonowe. Wodę można poddawać recyklingowi, a szlam utylizacji. Płukanie na mokro stosuje się w odniesieniu do cząstek stałych zwłaszcza wówczas, gdy równocześnie konieczne jest usunięcie rozpuszczalnych rozpuszczalników organicznych i/lub zapachów.
<b>Filtry workowe</b>	Filtry workowe mogą stanowić optymalne rozwiązanie, przy czym wybór rodzaju i powierzchni materiału filtra jest kluczowy dla jego efektywności. Filtry workowe muszą być wyposażone w automatyczne urządzenia czyszczące (np. dysze zwrotne) w celu usunięcia z materiału filtra zbrylonego pyłu. Należy unikać wilgoci, by materiał na matrycy filtra nie stwardniał.

#### **Korzyści dla środowiska**

Redukcja emisji cząstek stałych do powietrza.

#### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

W tabeli 4.26 przedstawiono poziomy emisji pyłu w garbarniach stosujących płukanie na mokro.

*Tabela 4.18.: Emisje cząstek stałych z procesów wykańczających w garbarniach stosujących płukanie na mokro*

Garbarnia	Cząstki stałe (mg/Nm <sup>3</sup> )
1	1 - 6
2	4 - 12
3	3
4	0,7
5	0,4
6	1,6

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Pochłonięty materiał stanowi odpad, który należy zutylizować. Zużycie energii jest wyższe.

#### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę tę można stosować w garbarniach wykańczających skóry metodami mechanicznymi.

#### **Ekonomika**

Należy wziąć pod uwagę koszty inwestycyjne prawidłowo opracowanego systemu, jak również koszty bieżące związane z większym zużyciem energii.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Przesłanką do wdrożenia wyciągów jest bezpieczeństwo i higiena pracy. Przesłanką do ograniczenia emisji cząstek stałych jest zapobieganie emisjom do powietrza.

#### **Przykładowe zakłady**

Większość zakładów, w których skóry wykańczane są metodami mechanicznymi.

#### **Literatura przedmiotu**

[90, Tanneries 2008] [3, Andres 1995] [140, WE 2003].

#### **4.11 Minimalizacja odpadów i gospodarka odpadami**

Zintegrowane z procesami techniki redukcji ilości wytwarzanych odpadów w instalacjach są kluczowe dla optymalizacji systemu utylizacji odpadów. Utylizacja odpadów jest nadal niezbędna w przypadku materiałów, których nie można wykorzystać ponownie.

Należy uwzględnić różne frakcje stałe lub płynne odpadów. Znaczna ilość odpadów składa się z materii organicznej, takiej jak włosy czy wełna, skrawki, odpady z mizdrowania, dwojenia, strugania, tłuszcze i łój. Tak długo, jak frakcje te nie są zanieczyszczone lub są zanieczyszczone środkami chemicznymi w niewielkim stopniu, można brać pod uwagę warianty odzysku oferujące korzyści ekonomiczne i środowiskowe. Wykonalne jest odzyskiwanie białka i tłuszczu lub produkcja innych surowców. Dalsze przetwarzanie może mieć miejsce poza terenem zakładu w innych branżach przemysłu. Niekiedy z instalacji może korzystać kilku garbarzy lub mogą być stosowane na terenie zakładu na niewielką skalę.

Należy przyjąć optymalne rozwiązanie w zależności od uwarunkowań lokalnych i dostępnych możliwości.

Od wdrożenia dyrektywy UE w sprawie składowania odpadów (1999/31/WE), składowanie nieprzetworzonych odpadów organicznych stało się utrudnione, a w niektórych państwach członkowskich całkowicie zakazane. Jedną z metod utylizacji odpadów organicznych, która zyskała popularność w efekcie wdrożenia dyrektywy, jest kompostowanie. Niektóre odpady z garbarni nie są odpowiednie do kompostowania lub wymagają szczególnej obróbki wstępnej.

##### **4.11.1 Frakcje odpadów organicznych i produktów ubocznych**

Materiały organiczne są oddzielone od głównego strumienia produktu na różnych etapach procesu. Niektóre z tych materiałów są produktami ubocznymi, dla których nie ma przewidzianego zastosowania, natomiast inne są odpadami, dla których należy znaleźć odpowiedni sposób unieszkodliwiania. To rozróżnienie nie jest proste, ponieważ użytkownicy dla poszczególnych produktów ubocznych mogą nie być dostępni w takiej odległości od danej garbarni, aby ich transport był opłacalny. Ponadto zamykanie zakładów zajmujących się produkcją skór wtórnych może wykluczać przetwarzanie niektórych produktów ubocznych.

Niektóre produkty uboczne z garbarni mogą być przetwarzane do spożycia przez ludzi, w tym przypadku, należy zastosować zasady higieny w odniesieniu do żywności, jej przetwarzania i przechowywania (rozporządzenie UE 853/2004).

Kolagen można uzyskać, np. z wapnowanych odpadów z cyplowania i dwoin. Kolagen ma wiele zastosowań, jako dodatek do produktów piekarskich, w produkcji osłonek do kiełbas, farmaceutyków, kosmetyków, oraz jako dodatek do wyrobów gumowych. Można również wytwarzać z niego żelatynę spożywczą.

Z materiałami lub odpadami oddzielanymi przed wapnowaniem należy postępować tak, aby nie powodować zagrożenia dla zdrowia zwierząt (rozporządzenie UE 1069/2009). Obróbka (w zakładzie licencjonowanym na mocy tych rozporządzeń) jest często jedyną drogą utylizacji takich materiałów, ale zgoda / licencja na wytwarzanie biogazu z surowców mizdrowania może być wydana tylko zakładom stosującym odpowiednie środki ostrożności (zob. część 4.12.4).

Strumienie odpadów i produktów ubocznych nieprzeznaczonych do stosowania w produktach żywnościowych i niewymagających obróbki w licencjonowanych zakładach mogą być poddane utylizacji lub innej obróbce, jak np.:

- Techniczna żelatyna i klej mogą być wytwarzane z materiałów niegarbowanych.
- Odzyskiwanie łój z wapnowanych odpadów, odpadów z mizdrowania i dwoin może być wykonywane w zakładach utylizacji lub na miejscu. Przed przetworzeniem odpady z wapnowania, odpady z mizdrowania i dwoiny mogą wymagać wstępnej obróbki w użyciu kwasów. W niektórych przypadkach, łój może być oddzielony i odzyskany po wstępnej obróbce cieplnej. Łój może być wykorzystany jako paliwo zastępcze (zob. część 4.12.5).
- Odzyskiwanie białka (hydroliza białka), np. z dwoin, do przetworzenia na nawóz.
- Odpady z garbowania mogą być stosowane do produkcji skórzanych materiałów włóknistych.

Inne możliwości obróbki odpadów organicznych i osadu z oczyszczalni ścieków zależą od ich składu i obejmują kompostowanie, ponowne wykorzystanie w rolnictwie, fermentację beztlenową i obróbkę cieplną. Można również przeprowadzić ich oczyszczanie w celu zmniejszenia zawartości wody. W niektórych państwach członkowskich składowanie odpadów garbarskich jest zakazane lub poważnie ograniczone.

Informacje na temat sposobów wykorzystania i unieszkodliwiania konkretnych rodzajów produktów ubocznych i odpadów przedstawiono w częściach 4.11.1.1, 4.11.1.2, 4.11.1.3, 4.11.1.4, 4.11.1.5, 4.11.1.6 i 4.11.1.7.

#### **4.11.1.1 Wykorzystanie/unieszkodliwianie włosów i wełny**

##### **Opis**

Opcje stosowania i usuwania włosów i wełny.

##### **Opis techniczny**

Metody pozwalające nie uszkodzić włosa, czyli zapobieganie uwalniania włosów do strumienia ścieków omówiono w „Technikach nieuszkodzających włosa” (część 4.5.3.1). Jeśli nie ma możliwości ponownego użycia, włosy muszą być usunięte. W niektórych przypadkach, włosy nie są oddzielone i są kierowane do unieszkodliwiania razem z osadem z oczyszczalni ścieków.

Resztki włosów powstałe na etapie odwłazania przy użyciu technik nieuszkodzania włosa są częściowo niszczone. W zależności od procedur płukania i oczyszczania, chemikalia użyte na etapie odwłazania przyczepiają się do włosów. Dlatego też czasem po umyciu konieczne jest usunięcie siarczków w procesie utleniania. Przed poddaniem im dalszym procesom obróbki lub unieszkodliwiania pozostałości włosów mogą być zagęszczane w celu zmniejszenia ich objętości. Tabela 4.19 przedstawia opcje recyklingu i ponownego użycia włosów. Ze względu na zawarty w nich azot włosy mogą być stosowane jako nawóz. Włosy mogą również być składowane po kompostowaniu.



Tabela 4.19: Opcje dotyczące obróbki włosów.

	Opcje dla włosów
Użycia jako produkt uboczny	Materiał wypełnieniowy
Wtórne wykorzystanie po przygotowaniu	Białko hydrolizowane
Recykling	Nawóz
Inne sposoby odzyskiwania	Generowanie biogazów w drodze fermentacji beztlenowej

Wełna owcza może być stosowana przez przemysł włókienniczy, na przykład w produkcji dywanów. Ponadto wełna może być kompostowana razem z innymi odpadami (choć w takim przypadku należy uwzględnić temperaturę samozapłonu).

### **Korzyści dla środowiska**

Poprzez zastosowanie włosów i wełny można uzyskać pewne ograniczenia w zakresie oddziaływania na środowisko unieszkodliwiania odpadów .

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Produkcja wonnych siarczków może powodować problemy w miejscach kompostowania.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Wykorzystanie wełny w przemyśle włókienniczym jest uzasadnione tylko gdy garbarnia znajduje się w niedużej odległości od producentów włókienniczych

Zewnętrzne zakłady fermentacji beztlenowej mogą niechętnie przyjmować odpady z garbarni.

### **Ekonomika**

Ponowne wykorzystanie lub recykling mogą zmniejszać koszty unieszkodliwiania odpadów.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Technika może być wdrażana w celu obniżenia kosztów unieszkodliwiania odpadów lub z powodu ograniczeń prawnych dotyczących usuwania odpadów, lub z obu powyższych powodów.

#### 4.11.1.2 Skrawki

##### Opis

Opcje ponownego wykorzystania, recyklingu i utylizacji odpadów z cyplowania (skrawków).

Tabela 4.20 przedstawia opcje dotyczące surowców wapnowania i odpadów z garbowania.

Tabela 4.20: Opcje dotyczących surowych odpadów, odpadów z wapnowania i z garbowania

	<b>Surowe odpady z cyplowania</b>	<b>Wapnowane odpady z cyplowania</b>	<b>Odpady z cyplowania</b>
Użycia jako produkt uboczny		Produkcja kolagenu	Patchwork, drobne wyroby skórzane itp.
Wtórne wykorzystanie po przygotowaniu		Produkcja technicznej żelatyny, łożu i białka hydrolizowanego	Produkcja skóry materiałów włóknistych z niewykończonych odpadów z cyplowania Białko hydrolizowane
Recykling	Klej skórny	Klej skórny	
Inne sposoby odzyskiwania	Generowanie biogazów przez fermentację beztlenową	Generowanie biogazów przez fermentację beztlenową	Generowanie biogazów przez fermentację beztlenową

#### 4.11.1.3 Mizdrowanie

##### Opis

Opcje ponownego wykorzystania, recyklingu i utylizacji odpadów z mizdrowania

##### Opis techniczny

Odpady z mizdrowania produkowane są zarówno przed (mizdrowanie zielone) jak i po wapnowaniu. Zawartość siarczków i wapna oraz wysokie pH z odpadów wapnowania może zmniejszyć akceptowalność tego rodzaju odpadów w zakładach recyklingu i utrudnić ich przetwarzanie technologiczne.

Tabela 4.21 podaje opcje dotyczące odpadów z mizdrowania.

Tabela 4.21: Opcje dotyczące odpadów z mizdrowania.

<b>Użycia jako produkt uboczny</b>	<b>Typ produktu ubocznego</b>
Wtórne wykorzystanie po przygotowaniu	Białko hydrolizowane, łoż
Recykling	Klej skórny
Inne sposoby odzyskiwania	Generowanie zastępczego paliwa; Generowanie biogazów przez fermentację beztlenową

Odpady z wapnowania nie powinny być poddawane fermentacji beztlenowej bez wstępnej obróbki mającej na celu usunięcie siarczków, chyba że budowa zakładu obróbki do którego trafiają umożliwia

mu obróbkę wyprodukowanego siarkowodoru. Kontrole zdrowia zwierząt ograniczają sposoby unieszkodliwiania odpadów z zielonego (wstępnego) mizdrowania.

Energia może być odzyskana z odpadów z mizdrowania (w mieszaninie z innymi odpadami) poprzez wytworzenie biogazu jako paliwa (zob. część 4.12.4) i produkcję łożu jako paliwa (zob. część 4.12.5).

### **Korzyści dla środowiska**

Redukcja odpadów kierowanych do unieszkodliwiania oraz produkcja energii lub użytecznych produktów ubocznych.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

W wyniku fermentacji beztlenowej odpadów z wapnowania często powstają nieprzyjemne zapachy.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Dostępność zakładów lub nabywców w pobliżu garbarni może wpływać na zastosowanie tej techniki. Kontrole zdrowia zwierząt ograniczają możliwe do zastosowania sposoby usuwania odpadów z zielonego (wstępnego) mizdrowania.

### **Ekonomika**

Pewne oszczędności mogą wynikać z kosztów unieszkodliwiania. Sprzedaż produktów ubocznych może również generować pewne zyski. Odzysk energii może być korzystny z ekonomicznego punktu widzenia.

Za kompostowanie i utylizację (przetwarzanie) pobierane są opłaty.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Redukcja odpadów kierowanych do unieszkodliwiania jest głównym powodem korzystania z powyższej techniki.

### **Przykładowe zakłady**

Fangel, Dania.

## **4.11.1.4 Dwoiny**

### **Opis**

Opcje ponownego wykorzystania, recyklingu i unieszkodliwiania dwoin.

### **Opis techniczny**

Proces **dwojenia** może być przeprowadzony albo w stanie wapnowanym albo w stanie garbowanym (zob. część 4.5.3.3). W zależności od tego na jakim etapie linii technologicznej odbywa się proces dwojenia, dalsza obróbka dwoin może być wykonalna za pośrednictwem innych metod. Tabela 4.22 podsumowuje sposoby przetwarzania odpadów z niegarbowanych dwoin i garbowanych dwoin wraz z obcinkami: kompostowanie i beztlenowa obróbka razem z innymi frakcjami odpadów [10, Rydin i

Frendrup 1993]. W zależności od jakości, niegarbowane dwoiny mogą być wykorzystywane do produkcji kleju skórniego, żelatyny i osłonek do kiełbas.

*Tabela 4.22: Opcje dotyczących niegarbowanych i garbowanych odpadów z cyplowania.*

Użycia jako produkt uboczny	Niegarbowane dwoiny	Garbowane dwoiny i odpady z cyplowania
	Dalej przetwarzane w produkcji skórzanych osłonek kiełbas, produkcji kolagenu, gryzaków dla psów	Gotowe do użycia w patchworku, drobnych wyrobach skórzanych itp.; produkcja kolagenu
Wtórne wykorzystanie po przygotowaniu	Produkcja technicznej żelatyny, białka hydrolizowanego	Produkcja skóry materiałów włóknistych (z niewykończonych odpadów z cyplowania), białko hydrolizowane
Recykling	Klej skórny	
Inne sposoby odzyskiwania	Generowanie biogazów przez fermentację beztlenową	

#### **Korzyści dla środowiska**

Redukcja odpadów kierowanych do unieszkodliwiania.

#### **Techniczne aspekty zastosowania**

Skóra materiałów włóknistych jest produkowana w kilku zaledwie miejscach w Europie.

Niektóre części garbarni muszą działać zgodnie z przepisami bezpieczeństwa żywności, jeżeli materiały wapnowane mają być przetwarzane do produkcji jadalnego kolagenu.

Nie we wszystkich przypadkach dostępne będą zakłady utylizacji i producenci kleju skórniego.

#### **Ekonomika**

Za kompostowanie i utylizację (przetwarzanie) pobierane są opłaty.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Redukcja odpadów kierowanych do unieszkodliwiania jest głównym powodem korzystania z powyższej techniki.

### **4.11.1.5 Obcinki**

#### **Opis**

Opcje ponownego wykorzystania, recyklingu i utylizacji obcinków.

#### **Opis techniczny**

Obcinki są produkowane w różnych rozmiarach. Sposoby recyklingu dostępne w przypadku obcinków są w wielu przypadkach takie same jak te dostępne dla garbowanych dwoin [3, Andres 1995].

Dwoiny i obcinki garbowane chromem mogą być hydrolizowane, aby wyprodukować osad zawierający chrom, tłuszcz i hydrolizat białkowy. Znalaziono zastosowanie dla hydrolizatu w różnych produktach chemicznych i technologicznych [3, Andres 1995] [15, Hiszpania 1997] [37, Włochy 1998].

Niektóre odpady z garbowania skór ulegają biodegradacji, takie jak obcinki ze skóry typu „wet white” i obcinki z garbowania roślinnego. Pozwala to na produkcję polepszaczy gleby i nawozów w drodze recyklingu.

W kilku skandynawskich garbarniach z obcinków odzyskuje się również energię.

#### **Korzyści dla środowiska**

Redukcja odpadów oddanych do utylizacji.

#### **Techniczne aspekty zastosowania**

Skóra materiałów włóknistych jest produkowana w kilku zaledwie miejscach w Europie. Nie we wszystkich przypadkach dostępne będą zakłady utylizacji i producenci kleju skórniego.

#### **Ekonomika**

Za kompostowanie i utylizację (przetwarzanie) pobierane są opłaty.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Redukcja odpadów kierowanych do unieszkodliwiania jest głównym powodem korzystania z powyższej techniki.

#### **Literatura przedmiotu**

[3, Andres 1995] [15, Hiszpania 1997] [37, Włochy 1998].

### **4.11.1.6 Pył z wykańczania mechanicznego**

#### **Opis**

Opcje unieszkodliwiania pyłu z wykańczania mechanicznego.

#### **Opis techniczny**

Pył ze skór wytwarzany podczas operacji walcowania i szlifowania jest odpadem, dla którego trzeba znaleźć sposób unieszkodliwiania. W większości przypadków drobne włókna zawierają garbniki i środki po garbowaniu.

### **4.11.1.7 Tłuszcze, smary i olej**

#### **Opis**

Opcje unieszkodliwiania tłuszczu, smarów i oleju

## Opis techniczny

Tłuszcze, smary i olej są produktami ubocznymi z produkcji skór lub pozostałościami chemikaliów użytych w procesach odtłuszczania i operacji wykonywanych po garbowaniu, szczególnie z natłuszczania, ponieważ na tym etapie są one oddzielone od ścieków.

Tłuszcz z owczej skóry odtłuszczany na sucho można odzyskać z rozpuszczalników organicznych i sprzedawać na rynku towarowym. Emulsje smarowe mogą być popękane, jeśli zastosowano wodne odtłuszczania w rozpuszczalniku emulsji lub emulsji bez rozpuszczalnika przy użyciu środków powierzchniowo czynnych. Jednak, nie ma rynku zbytu dla odzyskanego tłuszczu z wodnego procesu odtłuszczania przy użyciu środków powierzchniowo-czynnych.

Tłuszcz ze skór jest generalnie oddzielany w separatorach smarów. Smar nie ma wartości handlowej. Tłuszcze i smary można oczyszczać poprzez fermentację beztlenową. Jeżeli pozostałości te nie zostaną poddane recyklingowi lub ponownie użyte, dostarczają dobrej wydajności energetycznej w obróbce cieplnej i fermentacji beztlenowej. Tabela 4.23 prezentuje opcje dotyczące tłuszczów, smarów i oleju.

Tabela 4.23. Opcje dotyczące tłuszczów, smarów i oleju.

Użycia jako produkt uboczny	
Wtórne wykorzystanie po przygotowaniu	Rynek towarowy (smar z rozpuszczalników odtłuszczających).
Recykling	
Inne sposoby odzyskiwania	Oczyszczanie po obróbce cieplnej Generowanie biogazów przez fermentację beztlenową

### Korzyści dla środowiska

Możliwe jest ograniczenie ilości odpadów kierowanych do unieszkodliwiania.

## 4.11.2 Utylizacja ścieków z zakładów

### Opis

Opcje unieszkodliwiania ścieków z zakładów.

### Opis techniczny

Podstawowe działania minimalizujące wytwarzanie odpadów w oczyszczalni ścieków to:

- zmniejszenie wkładu środków użytych w procesach aby ograniczyć stężenie ścieków, a w konsekwencji wytworzyć osad;
- optymalizacja rodzaju i ilości środków wytrącających stosowanych w oczyszczalni ścieków, w celu zmniejszenia ilości osadu;
- oddzielenie poszczególnych frakcji pozostałości i różnych strumieni ścieków ma potrzeby skutecznego oczyszczania i wytwarzania mniejszych ilości osadu;
- optymalizacja wdrażania działań w zakresie odzysku i ponownego wykorzystania mających na celu zmniejszenie ilości odpadów stałych w ściekach, które mają być oczyszczone oraz zmniejszenie objętości osadów;

Odpady z oczyszczania ścieków składają się z niewielkiej ilości materiału gruboziarnistego i dużej ilości różnego rodzaju osadów.

### **Materiał gruboziarnisty z oczyszczalni ścieków**

Filtry lub siatki oddzielają ciała stałe przenoszone w ściekach przed ich oczyszczeniem. Oprócz substancji organicznych substancja ta zawiera chemikalia używane w procesie. Ze względu na inne zawarte w nich nieczystości materiały gruboziarniste nie mogą być poddane zwyczajnemu recyklingowi.

### **Osady z oczyszczania ścieków**

Różne rodzaje osadów powstają z podstawowej (fizyko-chemicznej) i wtórnej (biologicznej) obróbki ścieków. Dalsze przetwarzanie zależy od zanieczyszczeń zawartych w osadach i obejmuje opcje przedstawione w Tabeli 4.24.

*Tabela 4.24. Opcje dotyczące osadu z oczyszczania ścieków.*

<b>Użycia jako produkt uboczny</b>	
Wtórne wykorzystanie po przygotowaniu	Rolnictwo krajobrazu Materiał konstrukcyjny na składowisko odpadów
Recykling	
Inne sposoby odzyskiwania	Obróbka cieplna Generowanie biogazów przez fermentację beztlenową

### **Korzyści dla środowiska**

Możliwe jest ograniczenie ilości odpadów kierowanych do unieszkodliwiania.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Dostępne techniki usuwania osadów zależą od składu osadów i muszą być oceniane w odniesieniu do dostępnych zakładów, przepisów i strategii krajowych.

Zewnętrzne zakłady fermentacji beztlenowej mogą niechętnie przyjmować odpady z garbarni.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Ograniczenia prawne dotyczące składowania odpadów stanowią główny powód stosowania tych technik.

## **4.11.3 Unieszkodliwianie innych pozostałości**

### **Opis**

Opcje unieszkodliwiania innych pozostałości

### **Opis techniczny**

Inne pozostałości wymagają dalszego oczyszczania (poza zakładem), oprócz opisanych powyżej opcji recyklingu i ponownego użycia oferowanych przez moduły technologiczne. Obejmuje to następujące odpady: sól, rozpuszczalniki organiczne oraz chemikalia wykorzystywane jako chemikalia procesowe,

substancje pomocnicze, środki czyszczące, osady z wykańczania, materia zawieszona z procesu ograniczania zanieczyszczeń powietrza (węgiel aktywny, osady z płuczek wodnych) oraz materiały opakowaniowe.

### **Korzyści dla środowiska**

Właściwe usuwanie odpadów jednorazowych jest korzystne dla środowiska.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Utylizacja jest ciągle wymagana.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Tabela 4.25 przedstawia opcje oczyszczania i unieszkodliwiania innych frakcji odpadów.

*Tabela 4.25: Oczyszczanie i unieszkodliwianie innych frakcji odpadów.*

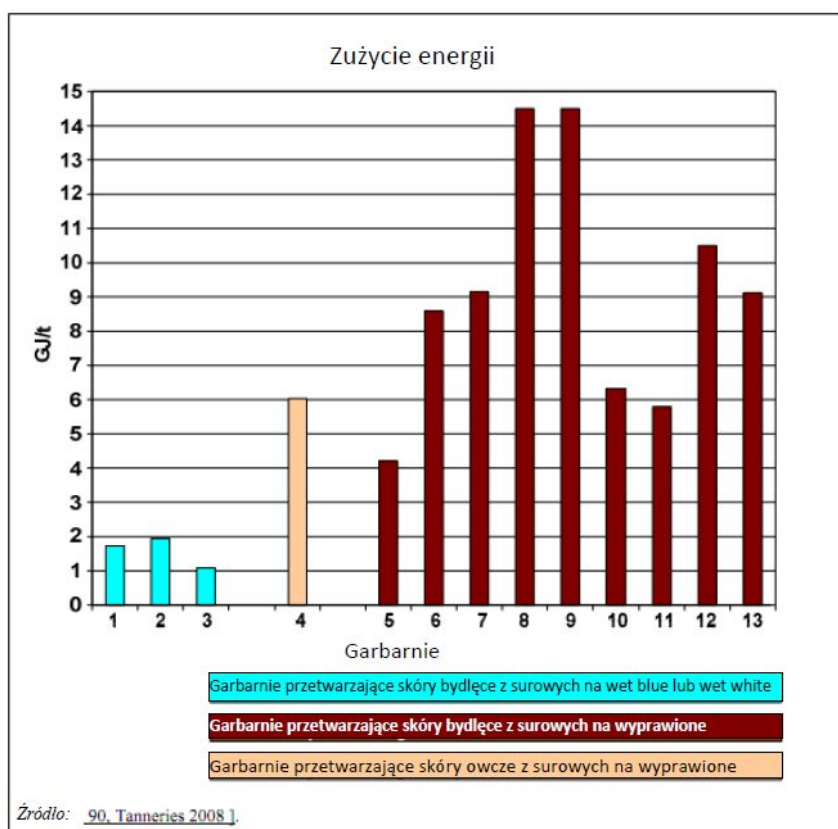
<b>Materiał ściekowy</b>	<b>Opcje oczyszczania i unieszkodliwiania.</b>
Środki chemiczne	Przestarzałe chemikalia wymagające szczególnej obróbki, w zależności od zawartości.
Osady z wykańczania	Osad powstały z operacji wykańczania wymaga szczególnej obróbki, w zależności od zawartości.
Osady z płuczek mokrych	Zawartość osadu z płuczek zależy od strumieni spalin zebranych przy ograniczaniu zanieczyszczeń powietrza. Osad wymaga szczególnej obróbki, w zależności od jego zawartości.
Inne pozostałości z ograniczania zanieczyszczenia powietrza	Filtry z węglem aktywnym są stosowane głównie do redukcji emisji rozpuszczalników organicznych (do wody i powietrza). Filtr może być odzyskiwany kilkakrotnie przez desorpcję. Po wyczerpaniu zdolności regeneracji, filtry muszą być unieszkodliwiane w spalarni.



## 4.12 Energia

Efektywne wytwarzanie, dystrybucja i wykorzystanie energii jest korzystne ze względów środowiskowych i ekonomicznych. Niektóre działania z zakresu efektywności energetycznej znajdują zastosowanie w innych sektorach przemysłowych. Opisano je w horyzontalnym dokumencie referencyjnym na temat efektywności energetycznej [109, WE 2008]. Ten dział omawia techniki swoiste dla przemysłu skórzanego.

Rysunek 4.5 przedstawia zastosowanie wszelkich form energii w niektórych europejskich garbarniach energooszczędnych w roku 2007 i 2008. Dane obliczono na podstawie ton surowców przyjętych do zakładów.



Rysunek 4.5 Zużycie energii przy garbowaniu

Odnotowano dodatkowe informacje zebrane na podstawie poniższych ekspertyz.

- W niemieckich garbarniach zużycie energii do przetwórstwa skór bydlęcych ze skór surowych na wyprawione wynosi do 12 GJ/t surowca. Około 37% energii całkowitej (tzn. ~ 4,5 GJ) zostaje wykorzystanych na kolejne etapy produkcji ze skóry niewyprawionej na skórę „wet blue” lub „wet white” [165, Niemcy 2012].
- W garbarniach austriackich zużycie energii w przypadku skór pokrytych i garbowanych roślinnie, produkowanych ze skór surowych, w przemyśle motoryzacyjnym waha się między 5,4 – 7,2 GJ/t, obejmując wszystkie procesy, także oczyszczanie ścieków [166, Austria 2012].

#### **4.12.1. Zastosowanie krótkich kąpielii**

##### **Opis**

Stosowanie krótkich kąpielii ma na celu redukcję zużycia energii.

##### **Opis techniczny**

Zastosowanie krótkich kąpielii opisano w części 4.3.2.

Stosowanie krótkich kąpielii oznacza uruchomienie i wirowanie pojemników technologicznych o niższym stopniu wyważenia. Odnotowano wzrost stopnia zużycia energii elektrycznej, lecz jest on równoważony przez krótszy czas trwania poszczególnych etapów procesu.

##### **Korzyści dla środowiska**

Dzięki redukcji ogrzewania wody przemysłowej, zastosowanie krótkich kąpielii może oznaczać istotne różnice w zarządzaniu energią w garbarni.

##### **Techniczne aspekty zastosowania**

Zob. część 4.3.2.

##### **Przesłanki do wdrożenia**

Zastosowanie powyższej technologii ma na celu zredukowanie zużycia zarówno wody i chemikaliów przemysłowych, jak i energii.

##### **Przykładowe zakłady**

Krótkie kąpiele znajdują dziś szerokie zastosowanie w zakładach europejskich.

##### **Literatura przedmiotu**

[84, Ludvik j. 2000].

#### **4.12.2. Odzyskiwanie energii z płynów przemysłowych**

##### **Opis**

Techniki odzyskiwania energii z płynów przemysłowych.

##### **Opis techniczny**

Istnieje możliwość oszczędzania energii dzięki pompom cieplnym obejmującym instalacje odzysku energii. Ubytek ciepła może zostać odzyskany i wykorzystany do pozostałych procesów.

Za pomocą wymienników ciepła, energia może być odzyskiwana ze ścieków przemysłowych, z kondensatów z suszarek próżniowych, z parowania wody podczas suszenia dielektrycznego, oraz z powietrza wylotowego podczas suszenia.

Niezanieczyszczona woda chłodząca z suszarki próżniowej może zasilić zasoby gorącej wody.

### **Korzyści dla środowiska**

Wyraźna redukcja zużycia energii.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Można odzyskać aż do 75% ubytku ciepła z procesu suszenia.

Okolo 10 – 20% zużycia energii powstałego w procesie suszenia próżniowego można odzyskać na rzecz zasobów gorącej wody.

Należy przejść do części 4.12.3, by zapoznać się z technologią pomp ciepłych wykorzystywanych w procesie suszenia.

### **Opłacalność**

Odzyskiwanie energii cieplnej za pomocą pomp ciepłych zazwyczaj jest rozwiązaniem ekonomicznym jedynie przy następujących relacjach cenowych:

$$\frac{\text{GJ (elektryczna)}}{\text{GJ (cieplna)}} < 2-25$$

### **Przykładowe zakłady**

Garbarnie we Francji zgłaszały wdrażanie technologii z wykorzystaniem pomp ciepłych.

### **Literatura przedmiotu**

[16, Frentrup 1999].

## **4.12.3 Udoskonalone techniki suszenia**

### **Opis**

Udoskonalenie technik suszenia ma na celu redukcję zużycia energii.

### **Opis techniczny**

Maszyny do suszenia niskotemperaturowego (LTD – Low Temperature Drying machines) są dostępne wraz z systemami zredukowanego zużycia energii, jednak w niektórych przypadkach czas suszenia jest dłuższy (np. chociaż tunele suszarnicze niskotemperaturowe mogą potrzebować całej nocy na wysuszenie skór a konwencjonalne tunele, w którym podwiesza się suszony materiał potrzebują na to cztery godziny, to te pierwsze mogą mieć trzykrotnie większą pojemność).

Można znacznie zredukować zużycie energii poprzez optymalizację procesu mechanicznego odwadniania przed suszeniem.

Należy uważnie kontrolować temperaturę i poziom wilgotności podczas suszenia. Usunięcie możliwie jak największej ilości wody podczas wyżymania może oznaczać oszczędność energii na poziomie 0,5 – 1 GJ/t skóry surowej w procesie suszenia. Utrzymując niską temperaturę suszenia oraz ograniczając

czas suszenia i ilość powietrza wylotowego do koniecznego minimum pozwoli zminimalizować straty ciepła (choć należy mieć na względzie przede wszystkim właściwości skór).

Aby uniknąć strat energii na rzecz ponownego nagrzewania, instalacje suszarnicze powinny pracować możliwie nieprzerwanie. Pojemność cieplna i wymiana cieplna w nowych instalacjach są możliwie jak najniższe.

We Francji stworzono system umożliwiający zastosowanie pomp ciepłych do procesu suszenia (zob. część 4.12.2). Bez zastosowania pompy ciepłej zużyta energia to głównie energia cieplna. Jedyny wyjątek stanowi suszenie dielektryczne, stosujące wyłącznie energię elektryczną. W związku z wysokimi kosztami energii elektrycznej oraz wysokimi kosztami inwestycyjnym metoda ta spotkała się z niewielkim uznaniem.

Metodą o najniższym zużyciu energii jest oczywiście naturalne suszenie skór, jednak ze względu na warunki klimatyczne, w większości regionów Europy jest ono niepraktyczne. Powodem są niskie temperatury, wysoki poziom opadów i idąca za tym wilgotność oraz nieprzewidywalność występowania tych czynników.

Metodą energooszczędną w przypadku suszenia końcowego jest nagrzewanie podczerwienią.

### **Korzyści dla środowiska**

Wyraźna redukcja zużycia energii.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Przykładem są badania przeprowadzone w urządzeniach suszących z zastosowaniem pasty wapniowej i modułach suszących z zastosowaniem podwieszania, które wykazały, że ogólna wydajność cieplna w pierwszej maszynie w przybliżeniu wyniosła 2,9 kg pary na jednostkę odparowanej wody, podczas gdy druga maszyna potrzebowała ok. 2,5 kg pary na jednostkę odparowanej wody. Ustalono, że słabszy wynik w urządzeniach z zastosowaniem pasty wapniowej związany jest z 30% utratą ciepła z powodu wycieków i niedostatecznej izolacji urządzenia. W tym przypadku zaoszczędzono energię poprzez poprawienie izolacji urządzeń, redukcję utraty ciepła i optymalizację procedur działania.

Dane rozpisane w Tabeli 4.26 wykazują zużycie energii przy zastosowaniu poszczególnych metod suszenia, bez użycia oraz z użyciem pomp ciepłych.

*Tabela 4.26: Zużycie energii przy zastosowaniu poszczególnych metod suszenia*

Metody suszenia	MJ/kg odparowanej wody	
	Bez pompy ciepłej	Z pompą ciepłą
Minimum Teoretyczne	2,48	
Rozciąganie skór surowych	8,17	
Smarowanie pastą	6,37	
Suszenie komorowe	5,83	1,62
Suszenie próżniowe	7,20	1,37
Suszenie w tunelu przelotowym	5,22	1,12
Suszenie dielektryczne	6,84	

### **Przesłanki do wdrożenia**

Głównym celem jest redukcja kosztów energii i spełnienie oczekiwań z zakresu docelowych poziomów zużycia energii.

### **Przykładowe zakłady**

Garbarnie we Francji zgłaszały wdrażanie technologii z wykorzystaniem pomp ciepłych.

### **Literatura przedmiotu**

[56, Pearson i in. 1999] [105, Pfisterer 1986].

## **4.12.4. Odzyskiwanie energii z odpadów poprzez fermentację**

### **Opis**

Fermentacja beztlenowa odpadów organicznych do produkcji gazu opałowego.

### **Opis techniczny**

Beztlenowe przetwarzanie odpadów jest powszechnie znaną techniką, którą można zastosować do produkcji energii z odpadów i produktów ubocznych przemysłu skórzanego. Odpady z mizdrowania zielonego są odpowiednie do produkcji biogazu, lecz podlegają stosownym procedurom kontroli zdrowotnej zwierząt.

### **Korzyści dla środowiska**

Redukcja zużycia paliwa kopalnego, redukcja emisji CO<sub>2</sub> oraz redukcja ilości odpadów do unieszkodliwiania.

### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Możliwe jest odzyskanie około 3 GJ/t skór surowych na drodze rozkładu odpadów z mizdrowania skór wapniowanych oraz osadów ściekowych.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Podczas procesu może dojść do wytrącania się siarkowodoru.

Finalne unieszkodliwianie produktów pofermentacyjnych z odpadów pochodzących z garbarni może podlegać ściślejszym restrykcjom niż beztlenowa fermentacja pozostałych odpadów (zob. część 3.5.3.3).

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Technikę tę można zastosować zarówno w nowych, jak i w już istniejących instalacjach. W praktyce zakłada się wykorzystanie materiału odpadowego z kilku różnych źródeł (np. stosowanego w rolnictwie obornika).

## **Ekonomika**

Analiza kosztów i korzyści zależna jest od wielu parametrów, w tym ilości odpadów, kosztu usuwania odpadów z mizdrowania, kosztu gazu i elektryczności.

## **Przesłanki do wdrożenia**

Wzrost cen energii i dopuszczalny handel uprawnieniami do emisji CO<sub>2</sub> przyczyniają się do popularności inicjatywy odzyskiwania energii poprzez produkcję biogazu. Kolejnym powodem tworzenia biogazowni jest rosnący koszt unieszkodliwiania odpadów.

## **Przykładowe zakłady**

Elmo Sweden AB (Szwecja).

## **Literatura przedmiotu**

[85, Hauber i Knodler 2008] [16, Frendrup 1999] [4, Andres 1997].

### **4.12.5. Odzyskiwanie energii z odpadów poprzez spalanie**

#### **Opis**

Odzyskiwany z odpadów tłuszcz jest spalany jako paliwo.

#### **Opis techniczny**

Odpady z mizdrowania (i inne odpady tłuszczowe) są rozdrabniane na kawałki o wielkości około 5-10 mm, podgrzewane w 75 – 85°C i oddzielane np. przy pomocy wirówek typu Tricanter do łożu (10 – 20%), do „skwarek” („greaves”) – pozostałości w formie stałej po obróbce (35 – 55%) oraz frakcji wody (35 – 55%). Łój zawiera do 99% tłuszczu i może być wykorzystywany w odpowiednim typie palnika jako bezpośredni substytut oleju opałowego; jego wartość kaloryczna wynosi około 85 - 90%. Zob. część 6.9.1 i 6.9.2.

#### **Korzyści dla środowiska**

Redukcja zużycia paliwa kopalnego i redukcja ilości odpadów do usunięcia.

#### **Efektywność środowiskowa i dane operacyjne**

Emisje ze spalanego zastępczego paliwa, pochodzące z odpadów z mizdrowania nie wykazują znaczących różnic względem emisji CO<sub>2</sub> lub CO w porównaniu do oleju napędowego. Spalanie tłuszczu z odpadów z mizdrowania może pokryć 50 – 70% całkowitego zapotrzebowania na energię cieplną.

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Zastosowanie takiej techniki tworzy dwie różne frakcje odpadów, które należy usunąć. Frakcja wody stanowi dodatkowe obciążenie dla zakładów oczyszczania ścieków, podczas gdy pozostałości po obróbce („swarki”) muszą zostać usunięte jako odpady.

## **Techniczne aspekty zastosowania**

Metodę tę można zastosować na miejscu lub poza terenem zakładu. Na miejscu można wykorzystać ciepło generowane podczas pracy garbarni. Zależnie od typu spalane go materiału należy zastosować zasady spalania odpadów zgodne z obowiązującym ustawodawstwem, co może wymagać bardziej zaawansowanych urządzeń przemysłowych.

## **Ekonomika**

Analiza kosztów i korzyści zależna jest od lokalnych warunków. Ważnymi czynnikami będą ilości i skład odpadów z mizdrowania, koszt usuwania odpadów z mizdrowania, oszczędność kosztów pozyskana na zastępczym paliwie, a także możliwości i koszty związane z usuwaniem odpadów z poszczególnych procesów. Koszt kapitałowy zakładu może być wysoki, szczególnie jeśli wymagane jest dostosowanie się do zasad spalania odpadów zgodnych z obowiązującym ustawodawstwem.

## **Przesłanki do wdrożenia**

Czynnikami wywierającymi nacisk są rosnące ceny energii i koszty usuwania odpadów.

## **Przykładowe zakłady**

Jedna garbarnia w Niemczech oraz kilka innych garbarni na terenie Europy posiada instalacje mające na celu wytwarzanie na miejscu paliwa zastępczego. Angielska garbarnia skór owczych 20% ze swej energii cieplnej pozyskuje ze spalania tłuszczu pochodzącego z tych skór.

## **Literatura przedmiotu**

[85, Hauber i Knodler 2008].

## **4.13 Kontrola hałasu i wibracji**

### **Opis**

Techniki stosowane w kontroli emisji hałasu i wibracji.

### **Opis techniczny**

Skuteczną kontrolę stopnia emisji hałasu i wibracji można osiągnąć poprzez następujące techniki:

- Zapobieganie powstawaniu hałasu u źródła. Redukowanie poziomu generowanego hałasu poprzez odpowiednią i zapobiegawczą konserwację lub wymianę sprzętu starszej generacji.
- Zmianę obowiązujących prędkości, aby uniknąć powstawania rezonansów. Unikanie pracy kilku maszyn tego samego typu w jednakowej prędkości.
- Zachowanie jak największych odstępów między źródłem hałasu a narażonymi na niego jednostkami.
- Stosowanie w maszynach wytrzymałych uchwytów mocujących oraz napędów, aby zapobiec przenoszeniu się wibracji.
- Wykorzystywanie budynku zaprojektowanego pod kątem zatrzymywania hałasu lub stosowanie ekranów akustycznych.
- Tłumienie wylotów wydechu.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Stopień wymaganej kontroli zazwyczaj określa się poprzez kalkulację lub pomiary poziomu ciśnienia akustycznego blisko źródła, a wiedząc jaki jest pożądany poziom, można obliczyć:

- stopień tłumienia możliwy dzięki środowisku otaczającemu daną newralgiczną lokalizację;
- stopień wymaganego dodatkowego tłumienia [117, Agencja Środowiskowa 2002].

Pożądany efekt końcowy musi być skalkulowany z uwzględnieniem istniejących emisji hałasu ze źródeł zewnętrznych. Hałas szczególnie drażniący z uwagi na jego ton będzie wymagać większego tłumienia. Należy także uwzględnić wymagania wynikające z obowiązującej dyrektywy odnoszącej się do oceny i zarządzania poziomem hałasu w środowisku (Dyrektywa 2002/49/WE).

### **Ekonomika**

Środki kontroli hałasu i wibracji mogą być kosztowne we wdrażaniu, szczególnie w już istniejących zakładach.



## 4.14 Monitorowanie

### Opis

Techniki monitorowania stosowane w pracy garbarni.

### Techniczne aspekty zastosowania

Kluczowym dla efektywnej kontroli jest monitorowanie środowiskowych elementów wyjściowych i emisji pochodzących z aktywności przemysłowej. Kwestie te opisano w dokumencie referencyjnym z zakresu „Ogólnych Zasad Monitorowania” [110, WE 20031]. Ten dział omawia techniki swoiste dla przemysłu skórzanego.

**Woda** – Istnieją ujednoczone metody analizy i pomiaru parametrów powstałych ścieków, takich jak ChZT, BZT, materia zawieszona, azot całkowity oznaczony metodą Kjeldahla, amoniak, chrom całkowity, siarczki, chlorek, adsorbowalne związki chlorowcoorganiczne (AOX), przewodność, pH i temperatura, wyznaczone dla garbarni lub ustalone przez wymogi oczyszczalni, do której zakład odprowadza ścieki.

**Emisje pyłu zawieszonego** nie wymagają częstego, dokładnego monitorowania, gdy potwierdzona zostanie skuteczność używanego sprzętu. Aby usprawnić działanie zakładu można zastosować monitorowanie orientacyjne lub dodatkowe. Na przykład, funkcjonowanie sprzętu filtrującego może być monitorowane poprzez pomiary spadku ciśnienia na całej szerokości filtra.

**Tam gdzie emisje** siarkowodoru, amoniaku lub lotnych związków organicznych **są** wystarczające, aby konieczny był sprzęt to ich redukcji, prawidłowa praca tego sprzętu musi być sprawdzana poprzez monitorowanie orientacyjne. Ewentualnie w przypadku codziennego monitorowania można stosować dodatkowe indykatory, takie jak pH lub potencjał redoks cieczy u wylotu płuczki mokrej.

Konieczne jest pilnowanie rezerw **rozpuszczalnika organicznego**, aby ustalić całkowite emisje rozpuszczalnika na m<sup>2</sup> wyprodukowanej skóry.

W miejscach newralgicznych, konieczne może być monitorowanie siarkowodoru, amoniaku i innych **substancji wonnych** na terenie zakładu, od strony zawietrznej. Jako że H<sub>2</sub>S i NH<sub>3</sub> są wyczuwalne przez ludzi w stężeniach poniżej wskaźnika granicznego wyznaczonego na przenośnych urządzeniach pomiarowych, monitorowanie powonieniowe może być jedyną dostępną techniką. Zazwyczaj do tego typu testów wyznacza się pracowników, którzy na co dzień nie pracują w halach produkcyjnych.

Konkretny typ monitorowania może być wymagany dla innych **emisji gazowych**, na przykład jeśli na terenie zakładu energia jest generowana przez zainstalowane spalarnie lub oczyszczalnie. Wymogi względem monitorowania w przypadku obróbki cieplnej odpadów wyszczególniono w rozdziale IV dyrektywy.

**Fracje odpadów** powstałe w wyniku pracy garbarni należy udokumentować zgodnie z typem, ilością, stopniem zagrożenia i możliwością recyklingu lub sposobem ich unieszkodliwiania.

Rejestr **chemiczny** jest niezbędny jako podstawa dobrego gospodarowania oraz kluczowy dla dobrego zarządzania emisjami pod kątem ochrony środowiska, jak również dla programów gotowości wypadkowej (zob. część 4.1).

**Energia** – Zużycie wody, elektryczności, ciepła (parowanie i ogrzewanie) i sprężonego powietrza powinno być odnotowane, jako część programu na rzecz zarządzania tymi zasobami. Należy wyliczyć sumę zużycia energii w tego typu instalacji.

**Hałas** – Jeśli w pobliżu garbarni znajdują się tereny zamieszkałe lub inne wrażliwe na hałas lokalizacje, poziomy akustyczne powinny być mierzone na zewnątrz budynków przemysłowych, w odpowiednich częściach zakładu. Pomiar powinien uwzględniać analizę wąskiego pasma częstotliwości. Podczas instalacji nowego sprzętu, powinno się wykonać nowe pomiary, by wykryć jakiegokolwiek zwiększenie się emisji dźwięków lub zmiany w ich charakterze.

### **Ekonomika**

Monitorowanie jest kosztowne i podnosi koszty procesu.

## **4.15 Likwidacja**

### **Opis**

Techniki likwidacji garbarni.

### **Opis techniczny**

Podczas likwidacji każdego zakładu należy podjąć wszelkie konieczne kroki, aby zapobiec oddziaływaniu na środowisko podczas procesu likwidacji, jak i po jego zakończeniu. Celem działania jest ogólnie rzecz ujmując wyeliminowanie wpływu likwidacji na środowisko, a w szczególności na najbliższe otoczenie zakładu, poprzez zastosowanie środków zaradczych pozwalających pozostawić tereny pofabryczne w stanie nadającym się do ponownego wykorzystania (zależnie od decyzji władz względem planów zagospodarowania terenu). Obejmuje to działania od zamknięcia samego zakładu, poprzez usunięcie zabudowań, sprzętu, odpadów itp. z terenów zakładu, jak również usunięcie zanieczyszczeń z powierzchni wód, z wód gruntowych, powietrza i gleby.

W czasie operacji likwidacji garbarni należy sporządzać raporty dotyczące każdej z lokalizacji i każdego z kolejno wykonywanych procesów. Należy w to włączyć instalacje kanalizacyjne i miejsca składowania odpadów. Raporty powinny być sporządzane systematycznie, by pozwolić na efektywne rozplanowanie likwidacji. Należy sporządzić dodatkowe rejestry za każdym razem gdy działania lub sprzęt zostają przeniesione w inne miejsce lub gdy poczynione zostaną zmiany w procesach chemicznych towarzyszących likwidacji. Zob. również część 4.1.

Ramy prawne dotyczące likwidacji instalacji znacząco różnią się w zależności od państwa członkowskiego, dlatego wszelkie postanowienia i obowiązki wyszczególnione w zezwoleniu będą ściśle zależą od stanu środowiska i od stosownego w danym regionie ustawodawstwa, szczególnie względem istniejących zobowiązań. Poniższy dokument zawierać może jedynie ogólne wskazówki, co do możliwych skutków i przepisów mających zapobiec tym skutkom przedstawione w trzech etapach:

- jakie warunki w zezwoleniu na wdrożenie procedury na terenie zakładu mogą zapobiec długotrwałym, negatywnym wpływom na środowisko, które mogłyby wystąpić w trakcie lub po dokonaniu likwidacji,
- jakie następujące po sobie kroki należy wziąć pod uwagę podczas działań,
- jakie warunki należy rozważyć pod kątem ostatecznego zamknięcia zakładu i do jakiego typu skażenia może dojść w wyniku tych działań.

Duże ilości surowców i odpadów, którymi zarządzała garbarnia czynią zapobieganie skażeniom gleby i wód gruntowych wysokim priorytetem, jeśli chodzi o wycieki, przechowywanie, przetwarzanie i ostateczną likwidację.

Ponadto, w przypadku podłóg ogólnie, nie tylko w pomieszczeniach składujących, często stosuje się powierzchnie, które ułatwiają czyszczenie i usuwanie wycieków oraz mają ograniczoną przepuszczalność. Zbiorniki retencyjne zawierające roztwory, chemikalia i odpady ściekowe; rezerwuary i systemy kanalizacyjne zbierające ścieki; magazyny składujące odpady są w większości nieprzepuszczalne, by zapobiec wyciekom do gleb i wód powierzchniowych.

### **Koniec działania**

Działania likwidacyjne mogą obejmować:

- czyszczenie, demontaż instalacji, czyszczenie i rozbiórkę budynków,
- odzyskiwanie, oczyszczanie i usuwanie materiału z ogólnego czyszczenia, rozbiórki urządzeń i budynków oraz demontażu modułów środowiskowych,
- przegląd możliwych skażeń,
- ruch drogowy związany z transportem i działaniami rozbiórkowymi.

Pierwszym krokiem w likwidacji zakładu produkcyjnego jest ogólne oczyszczenie terenu, obejmujące: opróżnienie kontenerów i modułów technologicznych z roztworów, środków chemicznych i pozostałości poprodukcyjnych; spuszczenie roztworów z rurociągów i ze zbiorników retencyjnych; opróżnienie miejsc składowania i oczyszczenie urządzeń, magazynów i zabudowań. Części składowe zakładu przemysłowego są demontowane i sortowane zgodnie z wytwarzanym materiałem.

Oddzielenie określonych typów odpadów podczas oczyszczania terenu zakładu oraz rozbiórki zabudowań pozwala zoptymalizować recyding i usuwanie odpadów. Ilość powstałych w tym procesie odpadów jest zazwyczaj duża.

Pozostałości po ogólnym oczyszczaniu muszą zostać posegregowane w celu ponownego użycia, recydingu, unieszkodliwienia lub usunięcia, podobnie jak w przypadku pozostałości, które powstawały w procesie przetwórstwa. Materiał z demontażu lub rozbiórki sprzętu i zabudowań może również zostać posegregowany na materiał do ponownego użytku i do recydingu oraz materiał, które należy unieszkodliwić. Dobre zorganizowanie i zarządzanie działaniami oznacza unikanie długotrwałego składowania materiałów.

Nie da się jednoznacznie określić zanieczyszczenia z procesu oczyszczania i rozbiórki, które tyczyłoby się wyłącznie garbarni. Mogą istnieć pewne ilości niebezpiecznych odpadów, pochodzących z pozostałości po środkach chemicznych, ściekach, sprzęcie skażonym chemikaliami oraz po rozbiórce budynków.

Środki chemiczne oraz sprzęt mogą zostać sprzedane osobom trzecim. Każdy materiał nie podlegający recydingowi należy odpowiednio sklasyfikować. Usuwa się go poprzez autoryzowanych dealerów lub w obiektach trwałego składowania.

Na koniec, wszelkie instalacje redukujące stopień zanieczyszczenia środowiska, które mogły wciąż być potrzebne w procesie rozbiórki zakładu produkcyjnego, muszą także zostać rozmontowane i usunięte.

W wyniku niewłaściwego usuwania odpadów, powodującego rozprzestrzenianie się pyłów lub substancji toksycznych, zapachów czy emisji np. siarkowodoru, może dojść do zanieczyszczenia powietrza. Jednakże takiemu wpływowi można z łatwością zapobiec, a ewentualne negatywne efekty zazwyczaj nie są długotrwałe.

Długoterminowe zanieczyszczenie specyficzne według miejsca na obszarze garbarni, szczególnie skażenie gleby (i wód gruntowych) oraz wód powierzchniowych, może powstać pod wpływem:

- rozpuszczalników organicznych
- ropy naftowej
- chromu
- substancji zawartych w odpadach.

Zanieczyszczenie z tych źródeł mogło powstać dużo wcześniej, gdy potencjalny wpływ tych substancji na środowisko nie był jeszcze w pełni rozumiany. Fluorowcowane węglowodory w odtłuszczających i innych (niefluorowcowanych) organicznych rozpuszczalnikach mogą mieć poważny wpływ na glebę i wody gruntowe. Szczególnie z fluorowcowanymi węglowodorami często obchodzono się nieostrożnie, ponieważ dla ludzi nie wykazują współczynnika ostrej toksyczności. Odpady, które składowano w sposób niewłaściwy na terenie zakładu mogły spowodować zanieczyszczenie materiałem zakaźnym lub chemikaliami przemysłowymi.

Badanie potencjalnych zanieczyszczeń jest obowiązkowe, aby zapobiec długotrwałym niekorzystnym, wpływom na środowisko.

### **Korzyści dla środowiska**

Przywrócenie terenu do stanu sprzed rozpoczęcia prac, po zaprzestaniu działań przemysłowych i likwidacyjnych.

### **Techniczne aspekty zastosowania**

Wszystkie obszary produkcyjne zamknięte.

### **Ekonomika**

Solidny i stosownie udokumentowany program likwidacji podnosi wartość gruntów.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Ustawodawstwo danego państwa członkowskiego.

## 5 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT

### Zakres

Niniejsze konkluzje dotyczące BAT odnoszą się do następujących rodzajów działalności wymienionych w załączniku I do dyrektywy 2010/75/UE:

- 6.3 „*Garbowanie skór, o wydajności przekraczającej 12 ton produktu końcowego dziennie*”;
- 6.11 „*Oczyszczanie ścieków nieobjętych dyrektywą 91/271/EWG i pochodzących z instalacji [wykonujących czynności objęte pkt. 6.3 powyżej], prowadzonych przez niezależnego operatora*”.

Jeżeli nie stwierdzono inaczej, przedstawione konkluzje dotyczące BAT można stosować w odniesieniu do wszystkich instalacji podlegających niniejszym konkluzjom dotyczącym BAT.

Inne dokumenty referencyjne, które są istotne dla rodzajów działalności objętych niniejszymi konkluzjami dotyczącymi BAT:

Dokument referencyjny	Temat
Efektywność energetyczna (ENE)	Ogólna efektywność energetyczna
Ekonomia i efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska (ECM)	Ekonomia technik i efekty ich wzajemnych powiązań w odniesieniu do różnych komponentów środowiska
Ogólne zasady monitorowania (MON)	Monitorowanie emisji i zużycia
Emisje z miejsc magazynowania (EFS)	Emisje ze zbiorników, rurociągów i magazynowanych chemikaliów
Spalanie odpadów (WI)	Spalanie odpadów
Branże przetwarzania odpadów (WT)	Przetwarzanie odpadów

Techniki wymienione i opisane w niniejszych konkluzjach dotyczących BAT nie mają ani nakazowego ani wyczerpującego charakteru. Dopuszcza się stosowanie innych technik, o ile zapewniają co najmniej równoważny poziom ochrony środowiska.

## Definicje

Do celów niniejszych konkluzji dotyczących BAT zastosowanie mają następujące definicje:

<b>Warsztat mokry/Warsztat wapnienia</b>	Część garbarni, w której skóry są poddawane procesom moczenia, wapnienia, mizdrowania i odwłazania, w razie konieczności, przed procesem garbowania.
<b>Produkt uboczny</b>	Przedmiot lub substancja spełniający(-a) wymogi określone w art. 5 dyrektywy 2008/98/WE lub jakiegokolwiek dyrektywy, która ją zastąpi.
<b>Istniejąca instalacja</b>	Instalacja, która nie jest nową instalacją.
<b>Istniejący pojemnik technologiczny</b>	Pojemnik technologiczny, który nie jest nowym pojemnikiem technologicznym.
<b>Nowa instalacja</b>	Instalacja po raz pierwszy uruchomiona w zakładzie po publikacji niniejszych konkluzji dotyczących BAT lub całkowita wymiana instalacji z wykorzystaniem istniejących fundamentów, która nastąpiła po publikacji niniejszych konkluzji dotyczących BAT.
<b>Nowy pojemnik technologiczny</b>	Pojemnik technologiczny po raz pierwszy uruchomiony w instalacji po publikacji niniejszych konkluzji dotyczących BAT lub całkowita przebudowa pojemnika technologicznego, która nastąpiła po publikacji niniejszych konkluzji dotyczących BAT.
<b>Garbarnia</b>	Instalacja, który prowadzi działalność "garbowanie skór, o wydajności przekraczającej 12 ton produktu końcowego dziennie" (działalność określoną w pkt. 6.3 załącznika I do dyrektywy 2010/75/UE).
<b>Garbarnia właściwa</b>	Część garbarni, w której prowadzone są procesy piklowania i garbowania.
<b>Oczyszczalnia ścieków komunalnych</b>	Instalacja objęta dyrektywą 91/271/EWG.

## ***5.1 Ogólne konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do garbowania skór***

### **5.1.1 Systemy zarządzania środowiskiem**

**1. W celu poprawy ogólnej efektywności środowiskowej garbarni, w ramach BAT należy zapewnić wdrażanie i przestrzeganie systemu zarządzania środowiskowego zawierającego w sobie wszystkie następujące cechy:**

- i. zaangażowanie ścisłego kierownictwa, w tym kadry kierowniczej wyższego szczebla;
- ii. określenie polityki ochrony środowiska, która obejmuje ciągłe doskonalenie instalacji przez ścisłe kierownictwo;
- iii. planowanie i ustalenie niezbędnych procedur, celów i zadań w powiązaniu z planami finansowymi i inwestycjami;
- iv. wdrożenie procedur ze szczególnym uwzględnieniem:
  - a) struktury i odpowiedzialności;
  - b) szkoleń, świadomości i kompetencji;
  - c) komunikacji;
  - d) zaangażowania pracowników;
  - e) dokumentacji;
  - f) wydajnej kontroli procesu;
  - g) programów utrzymania ruchu;
  - h) gotowości na sytuacje awaryjne i reagowania na nie;
  - i) zapewnienia zgodności z przepisami dotyczącymi środowiska;
- v. sprawdzanie efektywności i podejmowanie działań korygujących, ze szczególnym uwzględnieniem:
  - a) monitorowania i pomiarów (zob. także dokument referencyjny dotyczący ogólnych zasad monitorowania);
  - b) działań korygujących i zapobiegawczych;
  - c) prowadzenia ewidencji;
  - d) niezależnego (jeśli jest to możliwe) audytu wewnętrznego i zewnętrznego w celu określenia, czy system zarządzania środowiskowego jest zgodny z zaplanowanymi ustaleniami oraz czy jest właściwie wdrożony i utrzymywany;



- vi. przegląd systemu zarządzania środowiskowego przeprowadzony przez ścisłe kierownictwo wyższego szczebla pod kątem stałej przydatności systemu, jego prawidłowości i skuteczności;
- vii. dalsze rozwijanie czystszych technologii;
- viii. uwzględnienie – na etapie projektowania nowego obiektu i przez cały okres jego funkcjonowania – skutków dla środowiska wynikających z ostatecznego wycofania instalacji z eksploatacji;
- ix. regularne stosowanie sektorowej analizy porównawczej.

W szczególności w odniesieniu do garbowania skór należy uwzględnić następujące potencjalne cechy systemu zarządzania środowiskowego:

- x. prowadzenie w zakładzie ewidencji miejsc, w których odbywają się poszczególne etapy procesu w celu łatwiejszego wycofania instalacji z eksploatacji;
- xi. inne elementy wymienione w konkluzji dotyczącej BAT 2.

### **Możliwość zastosowania**

Zakres (na przykład poziom szczegółowości) oraz charakter systemu zarządzania środowiskowego (na przykład oparty o normy czy nie) będą zasadniczo odnosić się do charakteru, skali i złożoności instalacji oraz do zasięgu oddziaływania takiej instalacji na środowisko.

### **5.1.2 Dobre gospodarowanie**

**2. Aby minimalizować wpływ procesu produkcji na środowisko, w ramach BAT należy stosować zasady dobrego gospodarowania poprzez łączne zastosowanie następujących technik:**

- i. staranny dobór i skrupulatna kontrola substancji i surowców (przy uwzględnieniu na przykład jakości skór, jakości chemikaliów);
- ii. analiza substancji wchodzących i wychodzących wraz z wykazem chemikaliów, uwzględniającym ilości i właściwości toksykologiczne;
- iii. wykorzystanie chemikaliów na jak najmniejszym poziomie wymaganym w specyfikacjach dotyczących jakości produktu końcowego;
- iv. ostrożne postępowanie i przechowywanie w odniesieniu do surowców i produktów końcowych w celu ograniczania wycieków, wypadków i marnowania wody;
- v. segregacja strumieni odpadów, o ile to możliwe, w celu umożliwienia recyklingu niektórych strumieni odpadów;
- vi. monitorowanie najistotniejszych parametrów procesu celem zapewnienia stabilności procesu produkcji;
- vii. regularna konserwacja systemów oczyszczania ścieków;

- viii. przegląd wariantów dotyczących wtórnego wykorzystania wody zastosowanej w procesie/do mycia;
- ix. przegląd wariantów w zakresie unieszkodliwiania odpadów.

## 5.2 Monitorowanie

3. W ramach BAT należy monitorować poziomy emisji i inne odpowiednie parametry procesu, w tym parametry podane poniżej, z uwzględnieniem podanych, odpowiadających im częstotliwości, przy czym monitorowanie poziomów emisji musi być zgodne z normami EN. Jeżeli normy EN nie są dostępne, w ramach BAT należy stosować normy ISO, normy krajowe lub inne międzynarodowe normy zapewniające uzyskiwanie danych o równorzędnej jakości naukowej.

	Parametr	Częstotliwość	Możliwość zastosowania
a	Pomiar zużycia wody na dwóch etapach obróbki: do momentu garbowania i po garbowaniu oraz rejestrowanie produkcji w danym okresie.	Co najmniej raz na miesiąc.	Ma zastosowanie w odniesieniu do instalacji prowadzących obróbkę na mokro.
b	Rejestrowanie ilości chemikaliów technologicznych używanych na każdym etapie obróbki oraz rejestrowanie produkcji w danym okresie.	Co najmniej raz na rok.	Ogólne zastosowanie.
c	Monitorowanie stężenia siarczków i całkowitego stężenia chromu w ściekach końcowych po oczyszczeniu do bezpośredniego zrzutu do odbiornika wodnego, poprzez zastosowanie przepływowych proporcjonalnych całodobowych próbek wieloskładnikowych.  Monitorowanie stężenia siarczków i całkowitego stężenia chromu w po wytrąceniu chromu do zrzutu pośredniego, poprzez zastosowanie przepływowych proporcjonalnych całodobowych próbek wieloskładnikowych.	Raz na tydzień lub raz na miesiąc.	Monitorowanie stężenia chromu ma zastosowanie do instalacji zakładowych i pozakładowych, które prowadzą wytrącanie chromu.  Jeżeli jest to wykonalne z ekonomicznego punktu widzenia, monitorowanie stężenia siarczków ma zastosowanie do instalacji prowadzących pewną część oczyszczania ścieków na terenie zakładu lub poza zakładem pod kątem oczyszczania ścieków z garbarni.
d	Monitorowanie chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT) i azotu amonowego po oczyszczeniu ścieków na terenie zakładu lub poza zakładem przeznaczonych do bezpośrednich zrzutów do odbiornika wodnego, poprzez zastosowanie przepływowych proporcjonalnych całodobowych próbek	Raz na tydzień lub raz na miesiąc.  Częstsze pomiary w przypadku, gdy trzeba wprowadzać zmiany procesu.	Ma zastosowanie do instalacji prowadzących pewną część oczyszczania ścieków na terenie zakładu lub poza zakładem pod kątem oczyszczania ścieków z garbarni.

	wieloskładnikowych. Monitorowanie całkowitej ilości zawiesin po oczyszczeniu ścieków przeznaczonych do bezpośrednich zrzutów do odbiornika wodnego.		
e	Monitorowanie fluorowcowanych związków organicznych po oczyszczeniu ścieków na terenie zakładu lub poza zakładem przeznaczonych do bezpośrednich zrzutów do odbiornika wodnego.	Regularnie.	Ma zastosowanie do instalacji, w których fluorowcowane związki organiczne są stosowane w procesie produkcji i mogą być uwalniane do odbiornika wodnego.
f	Pomiar pH lub potencjału redoks przy odpływie płuczek (skruberów) mokrych.	Ciągle.	Ma zastosowanie do instalacji, w których stosuje się płukanie na mokro (skrubing) w celu ograniczenia emisji siarkowodoru i amoniaku do powietrza.
g	Prowadzenie corocznego wykazu rozpuszczalników oraz rejestrowanie produkcji w tym okresie.	Raz na rok.	Ma zastosowanie do instalacji, w których w ramach wykończenia wykorzystuje się rozpuszczalniki oraz stosuje się powłoki z roztworów wodnych lub podobnych materiałów w celu ograniczenia ilości zastosowanych rozpuszczalników.
h	Monitorowanie emisji lotnych związków organicznych przy wylocie urządzenia do ograniczania emisji oraz rejestrowanie produkcji.	Ciągle lub okresowo.	Ma zastosowanie do instalacji, w których w ramach wykończenia wykorzystuje się rozpuszczalniki oraz stosuje się redukcję emisji.
i	Orientacyjne monitorowanie spadku ciśnienia w filtrach workowych.	Regularnie.	Ma zastosowanie do instalacji, w których stosuje się filtry workowe w celu ograniczenia emisji cząstek stałych w przypadku bezpośredniego zrzutu do atmosfery.
j	Badanie efektywności wychwytywania w odniesieniu do systemów płukania na mokro (skrubing).	Raz na rok.	Ma zastosowanie do instalacji, w których stosuje się płukanie na mokro (skrubing) w celu ograniczenia emisji cząstek stałych w przypadku bezpośredniego zrzutu do atmosfery.
k	Rejestrowanie ilości pozostałości technologicznych przesyłanych do odzyskiwania, wtórnego wykorzystania, recyklingu i unieszkodliwienia.	Regularnie.	Ogólne zastosowanie.
l	Rejestrowanie wszystkich form zużycia energii oraz rejestrowanie produkcji w danym okresie.	Regularnie.	Ogólne zastosowanie.

### 5.3 Minimalizowanie zużycia wody

4. W celu minimalizowania zużycia wody, w ramach BAT należy stosować jedną lub obie z podanych poniżej technik.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania	
a	<b>Optymalizacja zużycia wody na wszystkich etapach obróbki na mokro, w tym stosowanie mycia partiami zamiast mycia pod bieżącą wodą</b>	Optymalizację zużycia wody uzyskuje się poprzez określenie optymalnej ilości do każdego etapu obróbki i wprowadzanie właściwej ilości przy pomocy sprzętu pomiarowego. Mycie partiami obejmuje mycie skór w trakcie obróbki poprzez wprowadzenie wymaganej ilości czystej wody do pojemnika technologicznego oraz wykorzystanie działania pojemnika do uzyskania wymaganego mieszania, w przeciwieństwie do mycia pod bieżącą wodą, w którym wykorzystuje się wpływ i odpływ dużych ilości wody.	Ma zastosowanie do wszystkich instalacji prowadzących obróbkę na mokro.
b	<b>Stosowanie krótkich kąpeli (ang. <i>Short floats</i>)</b>	Krótkie kąpiele polegają na zastosowaniu zmniejszonych ilości wody przemysłowej w odniesieniu do ilości obrabianych skór w porównaniu z tradycyjnymi praktykami. Wprowadzono niższy limit w odniesieniu do tej redukcji, gdyż woda pełni również funkcję środka smarującego i chłodzącego skóry podczas obróbki. Obracanie pojemników technologicznych zawierających ograniczoną ilość wody wymaga solidniejszych napędów przekładniowych, gdyż obrabiana masa jest niejednolita.	Tej techniki nie można stosować na etapie farbowania oraz w celu obróbki skór cielęcych. Możliwość zastosowania ogranicza się również do: <ul style="list-style-type: none"> <li>• nowych pojemników technologicznych;</li> <li>• istniejących pojemników technologicznych, które umożliwiają zastosowanie krótkich kąpeli lub które można zmodyfikować w celu ich zastosowania.</li> </ul>

Przegląd opcji wtórnego wykorzystania wody przemysłowej/wody do mycia jest elementem systemu zarządzania środowiskowego (zob. BAT 1) oraz zasad dobrego gospodarowania (zob. BAT 2).

#### Poziomy zużycia wody odpowiadające BAT

Zob. tabela 5.1 (dla skór bydlęcych) oraz tabela 5.2 (dla skór owczych).

Tabela 5.1: Poziomy zużycia wody odpowiadające BAT dla obróbki skór bydłych

Etapy obróbki	Zużycie wody na tonę surowej skóry <sup>(1)</sup> (m <sup>3</sup> /t)	
	Skóry niesolone	Skóry solone
Obróbka surowca do stanu mokrego wygarbowanego "wet blue/white" (mokrego niebieskiego/białego)	10–15	13–18
Procesy po garbowaniu i wykończenie	6–10	6–10
Razem	16–25	19–28

<sup>(1)</sup> Średnie wartości miesięczne. Obróbka skór cielęcych i garbowanie roślinne mogą wymagać większego zużycia wody.

Tabela 5.2: Poziomy zużycia wody odpowiadające BAT dla obróbki skór owczych

Etapy obróbki	Szczegółowe zużycie wody <sup>(1)</sup>
	litry w przeliczeniu na skórę
Obróbka surowca do etapu piklowania	65–80
Obróbka od piklowania do stanu mokrego wygarbowanego "wet blue" (mokrego niebieskiego)	30–55
Procesy po garbowaniu i wykończenie	15–45
Razem	110–180

<sup>(1)</sup> Średnie wartości miesięczne. Skóry owcze z wełną mogą wymagać większego zużycia wody.

## 5.4 Ograniczenie emisji w ściekach

### 5.4.1 Ograniczenie emisji w ściekach z etapów obróbki w warsztacie mokrym

5. W celu ograniczenia ilości zanieczyszczeń w ściekach przed oczyszczeniem pochodzących z etapów obróbki w warsztacie mokrym, w ramach BAT należy stosować odpowiednie połączenie podanych poniżej technik.

Technika		Opis	Możliwość zastosowania
a	<b>Stosowanie krótkich kąpeli</b>	Krótkie kąpiele polegają na zastosowaniu zmniejszonych ilości wody przemysłowej. Przy mniejszej ilości wody ograniczeniu ulega ilość usuwanych nieprzereagowanych chemikaliów przemysłowych.	Techniki nie można stosować do obróbki skór cielęcych.  Możliwość zastosowania ogranicza się też zarówno do nowych pojemników technologicznych, jak i do istniejących pojemników technologicznych, które umożliwiają zastosowanie krótkich kąpeli lub które można zmodyfikować w celu ich zastosowania.
b	<b>Stosowanie czystych skór</b>	Stosowanie skór, które mają mniej obornika przylegającego do zewnętrznej części; ewentualnie poprzez formalny "system czystych skór".	Ma zastosowanie z zastrzeżeniem ograniczeń związanych z dostępnością czystych skór.
c	<b>Obróbka świeżych skór</b>	Stosuje się skóry niesolone.  W celu zapobieżenia pogorszeniu jakości skór stosuje się szybkie schłodzenie pośmiertne w połączeniu z krótkim okresem dostawy lub transportem i przechowywaniem w kontrolowanej temperaturze.	Możliwość zastosowania jest ograniczona dostępnością świeżych skór.  Nie można stosować w przypadku łańcucha dostaw dłuższego niż dwa dni.
d	<b>Strząsanie luźnej soli ze skór środkami mechanicznymi</b>	Skóry solone są otwierane w celu obróbki w sposób umożliwiający ich wstrząśnięcie lub zrzucenie, tak aby odpadły luźne kryształki soli i nie	Możliwość zastosowania jest ograniczona do garbarni przetwarzających skóry solone.

	Technika	Opis	Możliwość zastosowania
		dostały się do procesu moczenia.	
e	<b>Odwłazanie bez uszkodzenia włosów</b>	Odwłazanie przeprowadza się poprzez rozpuszczenie korzeni włosów, a nie całych włosów. Pozostałą część włosa odfiltruje się ze ścieków. Ogranicza się w ten sposób stężenie produktów rozpadu włosów w ściekach.	Technika nie ma zastosowania w przypadku, gdy w rozsądnej odległości transportowej nie ma zakładów obróbki włosów do użycia lub gdy wykorzystanie włosów nie jest możliwe.  Możliwość zastosowania ogranicza się również do: <ul style="list-style-type: none"> <li>• nowych pojemników technologicznych;</li> <li>• istniejących pojemników technologicznych, które umożliwiają zastosowanie tej techniki lub które można zmodyfikować w celu jej zastosowania.</li> </ul>
f	<b>Stosowanie organicznych związków siarki lub enzymów przy odwłazaniu skór bydlęcych</b>	Ogranicza się ilość siarczków nieorganicznych stosowanych przy odwłazaniu poprzez częściowe ich zastąpienie organicznymi związkami siarki lub poprzez dodatkowe użycie odpowiednich enzymów.	Dodatkowe użycie enzymów nie dotyczy garbarni produkujących wyprawioną skórę o widocznym licu (na przykład skórę anilinową).
g	<b>Ograniczone użycie amonu podczas odwapniania</b>	Stosowanie związków amonowych przy odwapnianiu zastępuje się częściowo lub całkowicie wtryskiwaniem dwutlenku węgla lub użyciem innych zastępczych środków odwapniających.	Całkowitego zastąpienia związków amonowych przez CO <sub>2</sub> przy odwapnianiu nie można stosować w odniesieniu do obróbki materiałów, których grubość przekracza 1,5 mm.  Możliwość zastosowania częściowego lub całkowitego zastąpienia związków amonowych przez CO <sub>2</sub> przy odwapnianiu ogranicza się również do: <ul style="list-style-type: none"> <li>• nowych pojemników technologicznych;</li> <li>• istniejących pojemników technologicznych, które umożliwiają zastosowanie CO<sub>2</sub> przy odwapnianiu lub które można zmodyfikować w celu zastosowania CO<sub>2</sub> przy odwapnianiu.</li> </ul>



#### 5.4.2 Ograniczenie emisji w ściekach z etapów obróbki w garbarni właściwej

6. W celu ograniczenia ilości zanieczyszczeń w ściekach przed oczyszczeniem pochodzących z etapów obróbki w garbarni właściwej, w ramach BAT należy stosować odpowiednie połączenie podanych poniżej technik.

	Technika	Opis	Możliwość zastosowania
a	<b>Stosowanie krótkich kąpeli</b>	Krótkie kąpiele polegają na zastosowaniu zmniejszonych ilości wody przemysłowej. Przy mniejszej ilości wody ograniczeniu ulega ilość usuwanych nieprzereagowanych chemikaliów przemysłowych.	Tej techniki nie można stosować do obróbki skór cielęcych.  Możliwość zastosowania ogranicza się również do: <ul style="list-style-type: none"> <li>• nowych pojemników technologicznych;</li> <li>• istniejących pojemników technologicznych, które umożliwiają zastosowanie krótkich kąpeli lub które można zmodyfikować w celu ich zastosowania.</li> </ul>
b	<b>Maksymalizacja absorpcji garbników chromowych</b>	Optymalizacja parametrów operacyjnych (na przykład pH, kąpeli, temperatury, czasu oraz prędkości bębna) oraz stosowanie chemikaliów w celu zwiększenia proporcji garbnika chromowego absorbowanego przez skóry.	Zastosowanie ogólne.
c	<b>Zoptymalizowane metody garbowania roślinnego</b>	Stosowanie garbowania metodą bębnową dla części procesu.  Stosowanie środków garbowania wstępnego w celu ułatwienia penetracji przez garbniki roślinne.	Nie można stosować w produkcji garbowanej roślinnie skóry podeszwowej.

### 5.4.3 Ograniczenie emisji w ściekach z etapów obróbki po garbowaniu

7. W celu ograniczenia ilości zanieczyszczeń w ściekach przed oczyszczeniem pochodzących z etapów obróbki po garbowaniu, w ramach BAT należy stosować odpowiednie połączenie podanych poniżej technik.

Technika		Opis	Możliwość zastosowania
a	<b>Stosowanie krótkich kąpeli</b>	Krótkie kąpiele polegają na zastosowaniu zmniejszonych ilości wody przemysłowej. Przy mniejszej ilości wody ograniczeniu ulega ilość usuwanych nieprzereagowanych chemikaliów przemysłowych.	Tej techniki nie można stosować na etapie farbowania oraz w celu obróbki skór cielęcych.  Możliwość zastosowania ogranicza się również do: <ul style="list-style-type: none"><li>• nowych pojemników technologicznych;</li><li>• istniejących pojemników technologicznych, które umożliwiają zastosowanie krótkich kąpeli lub które można zmodyfikować w celu ich zastosowania.</li></ul>
b	<b>Optymalizacja dogarbowania, farbowania i natłuszczania</b>	Optymalizacja parametrów procesu w celu zapewnienia maksymalnej absorpcji środków chemicznych wykorzystywanych w procesie.	Zastosowanie ogólne.

### 5.4.4 Inne ograniczenia emisji w ściekach

8. W celu zapobiegania emisji szczególnych pestycydów do ścieków, w ramach BAT należy przetwarzać jedynie skóry, które nie poddano obróbce z użyciem tych materiałów.

#### Opis

Technika polega na wskazaniu w umowach na dostawę materiałów niezawierających pestycydów, które są:

- wymienione w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej <sup>(3)</sup>;
- wymienione w rozporządzeniu (WE) nr 850/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. dotyczącym trwałych zanieczyszczeń organicznych <sup>(4)</sup>;
- sklasyfikowane jako rakotwórcze, mutagenne lub działające szkodliwie na rozrodczość zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin <sup>(5)</sup>.

<sup>3</sup> Dz.U. L 348 z 24.12.2008, s. 84.

<sup>4</sup> Dz.U. L 158 z 30.4.2004, s. 7.

<sup>5</sup> Dz.U. L 353 z 31.12.2008, s. 1.

Przykłady obejmują DDT, pestycydy cyklodienowe (aldryna, dieldryna, endryna, izodryna) oraz HCH, w tym lindan.

### **Możliwość zastosowania**

Zastosowanie ogólne w odniesieniu do garbarni w ramach ograniczeń związanych z kontrolą specyfikacji dotyczących dostawców skór spoza UE.

**9. W celu minimalizowania emisji biocydów do ścieków, w ramach BAT należy przetwarzać skóry jedynie przy pomocy produktów biobójczych zatwierdzonych zgodnie z dyspozycjami zawartymi w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 528/2012 z dnia 22 maja 2012 r. w sprawie udostępniania na rynku i stosowania produktów biobójczych <sup>(6)</sup>.**

---

6 Dz.U. L 167 z 27.6.2012, s. 1.

## 5.5 Oczyszczanie wody z emisji

10. W celu ograniczenia emisji do odbiorników wodnych, w ramach BAT należy stosować oczyszczanie ścieków obejmujące odpowiednie połączenie następujących technik na terenie zakładu lub poza zakładem:

- i) oczyszczanie mechaniczne;
- ii) oczyszczanie fizykochemiczne;
- iii) oczyszczanie biologiczne;
- iv) usuwanie związków azotu metodami biologicznymi.

### Opis

Zastosowanie na terenie zakładu lub poza zakładem odpowiedniego połączenia technik opisanych w tabeli poniżej. Połączenie technik można realizować w dwóch lub trzech etapach.

	Technika	Opis	Możliwość zastosowania
a	Oczyszczanie mechaniczne	Przesiewanie ciał stałych, usuwanie tłuszczów, olejów i smarów oraz usuwanie ciał stałych poprzez sedymentację.	Zastosowanie ogólne w przypadku oczyszczania na terenie zakładu lub poza zakładem.
b	Oczyszczanie fizykochemiczne	Utlenianie lub wytrącanie siarczków, usuwanie ChZT oraz zawiesin poprzez na przykład koagulację i flokulację. Wytrącanie chromu poprzez zwiększenie pH do 8 lub powyżej z wykorzystaniem zasady (na przykład wodorotlenku wapniowego, tlenku magnezowego, węgla sodowego, wodorotlenku sodowego, metaglinianu sodowego).	Zastosowanie ogólne w przypadku oczyszczania na terenie zakładu lub poza zakładem.
c	Oczyszczanie biologiczne	Tlenowe oczyszczanie biologiczne ścieków przy użyciu aeracji, w tym usuwanie zawiesin poprzez na przykład sedymentację, flotację wtórną.	Zastosowanie ogólne w przypadku oczyszczania na terenie zakładu lub poza zakładem.
d	Usuwanie związków azotu metodami biologicznymi	Nitryfikacja związków azotu amonowego do azotanów, następnie redukcja azotanów do azotu gazowego.	Ma zastosowanie do instalacji z bezpośrednim zrzutem do odbiornika wodnego.  rudne do realizacji w istniejących instalacjach z ograniczeniami w zakresie powierzchni.

Poziomy emisji odpowiadające BAT

Zob. tabela 5.3. Poziomy emisji odpowiadające BAT mają zastosowanie do:

- i) bezpośrednich zrzutów ścieków z oczyszczalni ścieków znajdujących się na terenie garbarni;
- ii) bezpośrednich zrzutów ścieków z prowadzonych przez niezależnego operatora oczyszczalni ścieków ujętych w pkt. 6.11 w załączniku I do dyrektywy 2010/75/UE, oczyszczających ścieki głównie z garbarni.

*Tabela 5.3: Poziomy emisji odpowiadające BAT dla bezpośrednich zrzutów ścieków po oczyszczeniu*

Parametr	Poziomy emisji odpowiadające BAT
	mg/l (średnie wartości miesięczne)
ChZT	200 - 500 <sup>(1)</sup>
BZT <sub>5</sub>	15 - 25
Zawiesina	<35
Azot amonowy NH <sub>4</sub> -N (jako N)	<10
Chrom ogółem (jako Cr)	< 0,3 - 1
Siarczek (jako S)	<1

<sup>(1)</sup> Górny poziom odpowiada stężeniom wejściowym ChZT wynoszącym  $\geq 8000$  mg/l.

**11. W celu ograniczenia zawartości chromu w zrzutach ścieków, w ramach BAT należy stosować wytrącanie chromu na terenie lub poza terenem zakładu.**

#### Opis

Zob. BAT 10, technika b.

Efektywność wytrącania chromu jest wyższa w przypadku segregowanych, skoncentrowanych strumieni zawierających chrom.

#### Możliwość zastosowania

Zastosowanie ogólne w przypadku oczyszczania na terenie lub poza terenem zakładu ścieków z garbarni prowadzących garbowanie lub dogarbowanie chromowe.

#### Poziomy emisji odpowiadające BAT

Zob. tabela 5.3 dotycząca poziomów emisji chromu odpowiadających BAT w odniesieniu do bezpośrednich zrzutów do odbiornika wodnego oraz tabela 5.4 dotycząca poziomów emisji chromu odpowiadających BAT w odniesieniu do pośrednich zrzutów do oczyszczalni ścieków komunalnych.

**12. W celu ograniczenia całkowitych emisji chromu i siarczków przez pośrednie zrzuty ścieków z garbarni do oczyszczalni ścieków komunalnych, w ramach BAT należy stosować wytrącanie chromu oraz utlenianie siarczków.**

#### **Opis**

Zob. BAT 10, technika b.

Efektywność wytrącania chromu jest wyższa w przypadku segregowanych, skoncentrowanych strumieni zawierających chrom.

#### **Możliwość zastosowania**

Zastosowanie ogólne w przypadku oczyszczania na terenie lub poza terenem zakładu ścieków z garbarni prowadzących garbowanie lub dogarbowanie chromowe.

#### **Poziomy emisji odpowiadające BAT**

Zob. tabela 5.4 dotycząca poziomów emisji chromu i siarczków odpowiadających BAT w odniesieniu do pośrednich zrzutów do oczyszczalni ścieków komunalnych.

*Tabela 5.4: Poziomy emisji odpowiadające BAT w przypadku całkowitych emisji chromu i siarczków przez pośrednie zrzuty ścieków z garbarni do oczyszczalni ścieków komunalnych*

Parametr	Poziomy emisji odpowiadające BAT
	mg/l (średnie wartości miesięczne)
Chrom ogółem (jako Cr)	< 0,3 - 1
Siarczek (jako S)	< 1

## **5.6 Emisje do atmosfery**

### **5.6.1 Zapach**

**13. W celu ograniczenia powstawania w procesie obróbki zapachów amoniaku, w ramach BAT należy częściowo lub całkowicie zastąpić związki amonowe podczas odwapniania.**

#### **Możliwość zastosowania**

Całkowitego zastąpienia związków amonowych przez CO<sub>2</sub> przy odwapnianiu nie można stosować w odniesieniu do obróbki materiałów, których grubość przekracza 1,5 mm.

Możliwość zastosowania częściowego lub całkowitego zastąpienia związków amonowych przez CO<sub>2</sub> podczas odwapniania ogranicza się do nowych i istniejących pojemników technologicznych, które umożliwiają zastosowanie CO<sub>2</sub> przy odwapnianiu lub które można zmodyfikować w celu jego zastosowania.

**14. W celu ograniczenia emisji zapachów z etapów obróbki i z oczyszczania ścieków, w ramach BAT należy ograniczać amoniak i siarkowodór poprzez płukanie (skrubing) lub biofiltrację powietrza wylotowego, w którym wyczuwalny jest zapach tych gazów.**

**15. W celu zapobiegania powstawaniu zapachów z rozkładu surowych skór, w ramach BAT należy stosować solenie i przechowywanie zapobiegające rozkładowi oraz ścisłą rotację zapasów.**

#### **Opis**

Prawidłowe solenie lub kontrola temperatury, w obu przypadkach w połączeniu ze ścisłą rotacją zapasów, w celu eliminacji zapachów pochodzących z rozkładu.

**16. W celu ograniczenia emisji zapachów z odpadów, w ramach BAT należy stosować procedury postępowania i przechowywania mające na celu ograniczenie rozkładu odpadów.**

#### **Opis**

Kontrola przechowywania odpadów i metodyczne usuwanie gnijących odpadów z instalacji, zanim ich rozkład spowoduje problemy z zapachami.

#### **Możliwość zastosowania**

Ma zastosowanie jedynie do instalacji, w których powstają gnijące odpady.

**17. W celu ograniczenia emisji zapachów ze ścieków pochodzących z warsztatu mokrego, w ramach BAT należy stosować kontrolę pH, a następnie procesy oczyszczania w celu usunięcia zawartości siarczków.**

#### **Opis**

Utrzymanie pH zawierających siarczki ścieków z warsztatu mokrego na poziomie powyżej 9,5 do chwili oczyszczenia z siarczków (na terenie lub poza terenem zakładu) za pomocą jednej z następujących technik:

- i. utlenianie katalityczne (przy użyciu soli manganu jako katalizatora);
- ii. utlenianie biologiczne;
- iii. wytrącanie; lub
- iv. poprzez mieszanie w układzie zamkniętego pojemnika wyposażonego w płuczkę (skruber) gazu wylotowego lub filtr węglowy.

#### **Możliwość zastosowania**

Dotyczy jedynie instalacji prowadzących odwłazanie przy użyciu siarczków.

### **5.6.2 Lotne związki organiczne**

**18. W celu ograniczenia emisji do atmosfery chlorowcowanych lotnych związków organicznych, w ramach BAT należy zamiast chlorowcowanych lotnych związków organicznych stosowanych w procesie obróbki stosować substancje, które nie są chlorowcowane.**

#### **Opis**

Zastąpienie chlorowcowanych rozpuszczalników przez niechlorowcowane rozpuszczalniki.

#### **Możliwość zastosowania**

Nie dotyczy odtłuszczania skór owczych na sucho prowadzonego w urządzeniach z zamkniętym obiegiem.



19. W celu ograniczenia emisji do atmosfery lotnych związków organicznych (LZO) z etapu wykończenia, w ramach BAT należy stosować jedną z podanych poniżej technik lub ich połączenie, przy czym priorytetowo należy traktować pierwszą technikę.

Technika		Opis
a	Stosowanie powłok z roztworów wodnych w połączeniu z efektywnym systemem zastosowania	Ograniczenie emisji lotnych związków organicznych poprzez stosowanie powłok z roztworów wodnych, przy czym każdą powłokę nakłada się przy użyciu jednej z następujących technik: powlekanie przez polewanie lub powlekanie za pomocą walców lub ulepszone techniki natrysku.
b	Stosowanie wentylacji wyciągowej oraz systemu redukcji emisji	Oczyszczanie powietrza wylotowego przy użyciu systemu wyciągowego wyposażonego w jeden lub kilka z następujących elementów: płukanie na mokro (skrubing), adsorpcja, biofiltracja lub spalanie.

**Poziomy użycia rozpuszczalników odpowiadające BAT oraz poziomy emisji odpowiadające BAT w odniesieniu do LZO**

W tabeli 5.5 podano poziomy użycia rozpuszczalników związane z powłokami z roztworów wodnych w połączeniu z efektywnym systemem zastosowania oraz zakres poziomów emisji odpowiadających BAT w odniesieniu do konkretnych emisji LZO w przypadku stosowania systemu wentylacji wyciągowej i redukcji emisji jako alternatywy dla stosowania materiałów wykończeniowych z roztworów wodnych.

*Tabela 5.5 Poziomy użycia rozpuszczalników odpowiadające BAT oraz poziomy emisji odpowiadające BAT w odniesieniu do emisji LZO*

Parametr	Typ produkcji		Poziomy efektywności środowiskowej odpowiadające BAT
			g/m <sup>2</sup> (wartości średnioroczne na jednostkę wykończonej skóry)
Poziomy użycia rozpuszczalników	W przypadku stosowania powłok z roztworów wodnych w połączeniu z efektywnym systemem zastosowania	Tapicerka i skóra w przemyśle samochodowym	10 - 25
		Wyprawione skóry na obuwiu, odzież i wyroby skórzane	40 - 85
		Pokryte skóry (grubość powłoki > 0,15 mm)	115 - 150
Emisje LZO	W przypadku stosowania systemu wentylacji wyciągowej oraz redukcji emisji jako alternatywy dla stosowania materiałów wykończeniowych z roztworów wodnych		9 - 23 <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Zakres poziomów emisji odpowiadających BAT wyrażony jako ogólny poziom węgla.

### **5.6.3 Cząstki stałe**

**20. W celu ograniczenia emisji cząstek stałych do atmosfery pochodzących z etapów wykończenia na sucho, w ramach BAT należy stosować system wentylacji wyciągowej wyposażony w filtry workowe lub płuczki (skrubery) mokre.**

#### **Poziomy emisji odpowiadające BAT**

Poziom emisji odpowiadający BAT w odniesieniu do cząstek stałych wynosi 3–6 mg na normalny m<sup>3</sup> powietrza wylotowego w ujęciu trzydziestominutowej wartości średniej.

## 5.7 Gospodarowanie odpadami

21. W celu ograniczenia ilości odpadów przesyłanych do utylizacji, w ramach BAT należy zorganizować czynności na terenie zakładu mające na celu maksymalizację proporcji pozostałości technologicznych, które powstają jako produkty uboczne, w tym:

Pozostałość technologiczna	Użycia jako produkt uboczny
Włosa i wełna	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiał wypełnieniowy</li> <li>• Wyroby wełniane</li> </ul>
Wapnowane odpady z cyplowania	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produkcja kolagenu</li> </ul>
Niegarbowane odpady z dwojenia	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Przetwarzane na skórę wyprawianą</li> <li>• Produkcja osłonek do kiełbas</li> <li>• Produkcja kolagenu</li> <li>• Gryzaki dla psów</li> </ul>
Garbowane odpady z dwojenia i cyplowania	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gotowe do użycia w patchworku, drobnych wyrobach skórzanych itp.</li> <li>• Produkcja kolagenu</li> </ul>

22. W celu ograniczenia ilości odpadów przesyłanych do utylizacji, w ramach BAT należy zorganizować czynności na terenie zakładu mające na celu ułatwienie wtórnego wykorzystania odpadów lub, jeżeli jest to niemożliwe, recyklingu odpadów lub, jeżeli to jest niemożliwe, "innych sposobów odzyskiwania", w tym:

Odpady	Wtórne wykorzystanie po przygotowaniu	Recykling jako	Inne sposoby odzyskiwania
Włosa i wełna	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produkcja białka hydrolizowanego</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nawóz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Odzyskiwanie energii</li> </ul>
Surowe odpady z cyplowania		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Klej skórnny</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Odzyskiwanie energii</li> </ul>
Wapnowane odpady z cyplowania	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Łój</li> <li>• Produkcja żelatyny technicznej</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Klej skórnny</li> </ul>	
Odpady z mizdrowania	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produkcja białka hydrolizowanego</li> <li>• Łój</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Klej skórnny</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produkcja paliwa zastępczego</li> <li>• Odzyskiwanie energii</li> </ul>
Niegarbowane odpady z dwojenia	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produkcja żelatyny technicznej</li> <li>• Produkcja białka hydrolizowanego</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Klej skórnny</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Odzyskiwanie energii</li> </ul>
Garbowane odpady z dwojenia i cyplowania	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produkcja skóry materiałów włóknistych z niewykończonych odpadów z cyplowania</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Odzyskiwanie energii</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produkcja białka hydrolizowanego</li> </ul>		
Garbowane odpady ze strugania	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produkcja skóry materiałów włóknistych</li> <li>• Produkcja białka hydrolizowanego</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Odzyskiwanie energii</li> </ul>
Osady z oczyszczania ścieków			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Odzyskiwanie energii</li> </ul>

**23. W celu ograniczenia zużycia chemikaliów oraz ograniczenia ilości odpadów skórzanych zawierających garbniki chromowe przesyłanych do utylizacji, w ramach BAT należy stosować dwojenie skór wapnowanych.**

#### Opis

Operację dwojenia przeprowadza się na wczesnym etapie obróbki, tak aby uzyskać niegarbowany produkt uboczny.

#### Możliwość zastosowania

Ma zastosowanie jedynie do instalacji stosujących garbowanie chromowe. Nie ma zastosowania:

- gdy skóry są przetwarzane na produkty pełne (tj. nierozdzielane),
- gdy wyprodukować trzeba skórę twardszą (na przykład skórę na buty);
- gdy w produkcie końcowym potrzebna jest skóra o bardziej jednolitej grubości;
- w przypadku gdy garbowane dwoiny są wytwarzane jako produkty lub produkty uboczne.

**24. W celu zmniejszenia ilości chromu w osadach przekazywanych do utylizacji, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.**

	Technika	Opis	Możliwość zastosowania
a	<b>Odzyskiwanie chromu na potrzeby wtórnego wykorzystania w garbarni</b>	Rozpuszczanie wtórne chromu wytrąconego z kąpeli garbarskiej, przy użyciu kwasu siarkowego jako częściowego substytutu świeżych soli chromu.	Możliwość zastosowania jest ograniczona potrzebą uzyskania skóry o właściwościach spełniających wymogi klientów, w szczególności związane z farbowaniem (ograniczona trwałość i mniejsza jaskrawość kolorów) i matowieniem.
b	<b>Odzyskiwanie chromu na potrzeby wtórnego wykorzystania w innym sektorze</b>	Użycie osadów chromu jako surowca w innym sektorze.	Stosuje się jedynie w przypadku, gdy możliwe jest znalezienie użytkownika przemysłowego.

**25. W celu ograniczenia wymogów w zakresie zdolności energetycznych, chemicznych i przetwórczych dotyczących osadów pod kątem ich kolejnego przetwarzania, w ramach BAT należy zmniejszać zawartość wody w osadach poprzez zastosowanie odwadniania osadów.**

**Możliwość zastosowania**

Ma zastosowanie do wszystkich instalacji prowadzących obróbkę na mokro.

## 5.8 Energia

26. W celu zmniejszenia zużycia energii do suszenia, w ramach BAT należy optymalizować przygotowania do suszenia poprzez wyżymanie lub jakąkolwiek inną metodę mechanicznego odwadniania.

27. W celu zmniejszenia zużycia energii na procesy warsztatu mokrego, w ramach BAT należy stosować krótkie kąpiele.

### Opis

Zużycie energii wykorzystywanej do podgrzewania wody ogranicza się poprzez zmniejszenie zużycia gorącej wody.

### Możliwość zastosowania

Techniki tej nie można stosować na etapie farbowania ani do obróbki skór cielęcych.

Możliwość zastosowania ogranicza się również do:

- nowych pojemników technologicznych;
- istniejących pojemników technologicznych, które umożliwiają zastosowanie krótkich kąpiele lub które można zmodyfikować w celu ich zastosowania.

### Poziomy zużycia energii odpowiadające BAT

Zob. tabela 5.7.

Tabela 5.6: Szczegółowe poziomy zużycia energii odpowiadające BAT

Etapy obróbki	Szczegółowy poziom zużycie energii w przeliczeniu na jednostkę surowca <sup>(1)</sup>
	GJ/t
Obróbka skór bydlęcych z surowego materiału do stanu mokrego wygarbowanego "wet blue/white" (mokrego niebieskiego/białego)	< 3
Obróbka skór bydlęcych z surowego materiału w skórę wykończoną	< 14
Obróbka skór owczych z surowego materiału w skórę wykończoną	< 6

<sup>(1)</sup> Wartości zużycia energii (wyrażone jako wartości średnioroczne nieskorygowane do energii pierwotnej) obejmują zużycie energii w procesie produkcji, w tym energii elektrycznej, oraz całkowitą wartość energii cieplnej na ogrzewania pomieszczeń wewnętrznych, jednak z wyłączeniem zużycia energii na oczyszczanie ścieków.

## 6 NOWE TECHNIKI

W tym rozdziale zostaną przedstawione nowe dobrze zapowiadające się techniki zapobiegania zanieczyszczeniom oraz ich kontroli, które aktualnie są rozwijane. Techniki określane mianem „nowych” to te obecnie rozwijane, które mogą w przyszłości stanowić podstawę dla BAT, nawet jeśli jeszcze nie są jeszcze stosowane na szeroką skalę.

Informacje obejmują, jeśli są dostępne, opis techniki, potencjalną efektywność, wstępny szacunek kosztów, dostępność danych, ocenę stanu prac i odniesienia.

Nowe techniki rozpatrywane w niniejszym dokumencie wymienione są w tabeli 6.1.

Tabela 6.1: Nowe rozpatrywane techniki

Etapy procesu	Szczegółowe procesy
Zaprawianie	Wykorzystywanie odzyskanej soli
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie rozpuszczalnikiem za pomocą eteru dimetylowego
Garbowanie	Uzyskiwanie garbników roślinnych z pestek winogron
	Wykorzystanie czynnika sieciującego uzyskanego z odpadowych oliwek
Po garbowaniu	Dalsze garbowanie i farbowanie
	Wykorzystanie tłuszczu odzyskanego z odtłuszczonej owczej skóry w środkach natłuszczających
Wykańczanie	Organiczne wykańczanie bez użycia rozpuszczalnika
	Redukcja emisji lotnych związków z garbarni na sucho
Techniki membranowe	Zastosowanie technik membranowych w procesach
	Wykorzystywanie bioreaktora membranowego (MBR) dla skutecznego oczyszczania ścieków metodami biologicznymi
Oczyszczanie ścieków	Wykorzystywanie techniki redukcji ścieków z użyciem biofilmu
Wykorzystanie enzymów	Wykorzystywanie enzymów na różnych etapach procesu
Przetwarzanie odpadów	Gazyfikacja odpadów skórzanych
	Produkcja biodiesla z łożu pochodzącego z przemysłu skórzanego

## **6.1 Zaprawianie**

### **6.1.1 Wykorzystywanie odzyskanej soli z zaprawiania**

#### **Opis**

Solenie to najczęściej stosowana metoda przechowywania skór. Nie można ponownie wykorzystać soli odzyskanej ze skór, głównie z powodu skażenia bakteriami i materią organiczną. Niniejsza technika umożliwia oczyszczanie soli. Polega na oczyszczaniu w wysokiej temperaturze, co pozwala wysterylizować i osuszyć sól. Po oczyszczaniu w wysokiej temperaturze można wykorzystać sól zimną jako sól drogową zamiast świeżej soli.

#### **Korzyści dla środowiska**

Największą korzyścią środowiskową jest redukcja ilości soli, która zostałaby wyrzucona w postaci odpadów.

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Niniejsza technika zwiększa zużycie energii w garbarni.

#### **Dane operacyjne**

W skład jednostki operacyjnej wchodzi:

- obszar do przechowywania soli przed oczyszczeniem
- zbiornik zasypowy
- pojemnik zasypowy
- system oczyszczania w wysokiej temperaturze (110 - 140 °C) do sterylizacji soli
- obszar do przechowywania soli po oczyszczeniu.

Energia pochodzi z gazu ziemnego przy bezpośrednim kontakcie ognia z solą. W wyniku spalania materii organicznej nie są produkowane żadne odpady.

#### **Zastosowanie**

Niniejszego systemu używają handlarze skórami we Francji i jest on technicznie gotowy do zastosowania go na soli z garbarni.

#### **Ekonomika**

Brak dostępnych danych. Jednak niniejsza technika wymaga zainwestowania w system oczyszczania w wysokiej temperaturze i obszary do przechowywania. Koszty obsługi obejmą koszty paliwa do produkcji co najmniej 70 do 119 kJ na kilogram oczyszczonej soli.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Podstawą wdrożenia jest usuwanie odzyskanej soli.



**Stan prac**

Usine de Vergnet, Viterbe z Francji jest przykładem jednostki przemysłowej, która zastosowała niniejszą technikę (jako handlarz skórami) w 2008 roku.

**Literatura przedmiotu**

[101, France 2008]

## **6.2 Odtłuszczenie**

### **6.2.1 Odtłuszczenie rozpuszczalnikiem za pomocą eteru dimetylowego**

#### **Opis**

Odtłuszczenie przeprowadza się podczas zamkniętego procesu z odzyskiwaniem rozpuszczalnika. Wykorzystywany czynnik ekstrakcyjny to eter dimetylowy (DME).

Ciśnienie wynosi około 686 kPa, a temperatura procesu od 15 do 30 °C. Z macierzy kolagenowej zostają usunięte tłuszcze i woda.

Tłuszcz i woda są oddzielane od DME poprzez destylację w niskich temperaturach, zaczynając od temperatury wrzenia DME, czyli -25 °C. Tłuszcz i woda mogą zostać zebrane oddzielnie.

Proces pozwala osuszyć skóry, dzięki czemu stają się ustabilizowane, lekkie i łatwe do obróbki. Osuszone skóry można przechowywać i transportować.

Unika się piklowania za pomocą soli/kwasów.

Wstępne garbowanie nie jest konieczne.

Odzyskany tłuszcz jest wielokrotnego użytku. Ma wysoką jakość i wartość w przeciwieństwie do tłuszczu uzyskiwanego poprzez tradycyjne odtłuszczenie wodne lub za pomocą rozpuszczalnika organicznego. Tłuszcz nie zawiera również żadnych śladów surfaktantów lub innych substancji chemicznych. Ponadto odtłuszczenie przeprowadzane jest w niskich temperaturach, więc rozkład termiczny i hydroliza tłuszczu jest minimalna, co skutkuje niskim indeksem nadtlenków.

DME jest rozpuszczalnikiem ekstrakcyjnym dopuszczalnym w produkcji dodatków do żywności.

#### **Korzyści dla środowiska**

Niniejsza technika zastępuje jeden lub kilka etapów zanieczyszczeń podczas oczyszczania skór wymagających usunięcia tłuszczu. Mają one wyjątkowo zanieczyszczające właściwości, gdy wymagane jest użycie dodatkowego rozpuszczalnika odtłuszczającego, głównie w produkcji skór z wełną.

Niniejsza technika zmniejsza liczbę etapów oczyszczania skór oraz znacznie skraca całkowity czas procesu w porównaniu z tradycyjnym procesem. Ponadto nie zużywa się wody, nie dodaje się żadnych środków chemicznych do skór przed odtłuszczeniem i nie trzeba używać innych rozpuszczalników, np. PER (substancja R40), aby osiągnąć wysoki poziom usunięcia tłuszczu i wysoką skuteczność usuwania.

Etap konserwacji/piklowania/przechowywania jest często wymagany, aby osiągnąć wysoki stopień odtłuszczenia skór owczych o wysokiej zawartości tłuszczu, takich jak skóry młodych owiec przed pierwszym strzyżeniem (angielskie rodzaje). Nie jest to potrzebne przy zastosowaniu niniejszej techniki, ponieważ proces odtłuszczenia może zostać przeprowadzony bezpośrednio na gołych skórkach bez użycia soli i w stosunkowo niskich temperaturach, dzięki czemu wstępne garbowanie jest niepotrzebne.

Niniejsza technika ma niskie wymagania energetyczne; używa się niewielkiej ilości energii mechanicznej, a proces przeprowadzany jest w niskich temperaturach. Wypada ona korzystnie w porównaniu ze stosunkowo wysoką ilością energii używaną podczas oczyszczania wody w procesie odtłuszczenia wodnego w celu rozbicia emulsji i oddzielenia mieszanin tłuszczu/surfaktantów. Wymagania energetyczne potrzebne do destylacji rozpuszczalnika ekstrakcyjnego DME są niskie w porównaniu do destylacji, np. PER (b.p. 120 °C w porównaniu z -25°C dla DME). W niskiej temperaturze źródło energii, np. para skraplająca się i wracająca do kotła, wystarcza do destylacji DME z mieszaniny wody/tłuszczu otrzymanej ze skór. Tym samym ślad węglowy w porównaniu do tego z tradycyjnego procesu produkcji skór jest wyraźnie poprawiony.

Niniejsza technika nie wymaga użycia wody do przeprowadzenia etapu odtłuszczenia, natomiast w konwencjonalnym procesie produkcji skór owczych odtłuszczenie jest jednym z etapów, podczas którego zużywa się duże ilości wody. Ścieki wodne z procesu DME zawierają wodę tylko ze skórami. Do etapu odtłuszczenia nie potrzeba żadnych surfaktantów, a tłuszcz zachowuje się do późniejszego użytku, więc ilość ChZT w ściekach zmaleje.

Globalne zanieczyszczenie solą uzyskaną z produkcji skór może zostać znacząco zredukowane poprzez środki zastosowane w tej technice. W tej technice nie wykorzystuje się znacznej części soli używanej w warsztacie mokrym podczas odtłuszczenia wodnego. Ponadto przy zastosowaniu tej metody do skór surowych w celu produkcji wysuszonego materiału uniknie się również przechowywania z solą. Doskonałe właściwości przechowywania w tym procesie są eksperymentalnie testowane i zgłaszane.

Nadający się do użycia tłuszcz w przeciwieństwie do ścieków.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Mimo iż niniejsza technika przeprowadzana jest w zamkniętym procesie, istnieją pozostałe emisje określone w ilości maksymalnie 3 g na kg oczyszczonej skóry. W konsekwencji szacowany poziom emisji wynosi maksymalnie 3 tony na rok w przypadku garbarni produkującej milion skór rocznie.

### **Dane operacyjne**

Wprowadzenie procesu wymaga zaprojektowania i wybudowania określonego zakładu, który używa obecnie dostępnych materiałów i urządzeń. Jednak ten sprzęt nie jest powszechny w garbarniach, dlatego też, aby zastosować tę technikę, trzeba przeznaczyć na nią osobną lokalizację. Potrzebna jest zadana powierzchnia o objętości 200 m<sup>3</sup>, obszar na zewnątrz o objętości 100 m<sup>3</sup> do przechowywania DME oraz jednostka odzyskiwania. Na ich wielkość mogą mieć wpływ lokalne normy bezpieczeństwa. Te liczby mogą mieć zastosowanie do średniej wielkości garbarni lub do zdolności produkcyjnej od 200 000 do 500 000 skór rocznie.

### **Zastosowanie**

Zaproponowano zastosowanie niniejszej techniki podczas odtłuszczenia skór owczych z wełną i bez wełny. Można ją zastosować podczas obróbki skór bydlęcych.

## **Ekonomika**

Koszty operacyjne są zależne od kilku czynników i muszą zostać w każdym przypadku określone. To samo dotyczy oszczędności ekonomicznych. Realistyczne okresy zwrotu inwestycji wynoszą to czas poniżej 3 lat.

Koszty inwestycji szacuje się między 1,5 a 2,5 miliona EUR dla średniej wielkości garbarni lub dla zdolności produkcyjnej od 200 000 do 500 000 skór rocznie. W garbarni obrabiającej 4 000 skór dziennie dzięki zastosowaniu niniejszej techniki można zaoszczędzić do 250 000 EUR rocznie w porównaniu do odfuszczenia wodnego.

## **Przesłanki do wdrożenia**

Główne czynniki za wprowadzeniem tej technologii zostały podane poniżej.

- W procesie nie używa się wody.
- Nie produkuje się ścieków.
- Warunki pracy są lepsze.

## **Stan prac**

Wybudowano w Avinyo w Hiszpanii pilotażowy zakład o wydajności 120 litrów z kompletną jednostką odzyskiwania, który jest w stanie oczyścić 25 kg materiału.

Od 2005 roku w tym zakładzie przeprowadza się próby oraz próbną produkcję półprzemysłową. Oczyszczano różne skóry owcze oraz inne tłuste skóry dla kilku głównych garbarni w Hiszpanii, Francji, we Włoszech, w Wielkiej Brytanii, Holandii, Norwegii, Turcji oraz RPA.

Zewnętrzne instytuty przemysłu skórzanego, takie jak LGR-Niemcy, CTC-Francja i AIICA-Hiszpania dokładnie oceniły efektywność procesu

## **Literatura przedmiotu**

[144, AkzoNobel 2005].

## **6.3 Garbowanie**

### **6.3.1 Wykorzystywanie garbników roślinnych z pestek winogron**

#### **Opis**

Odtłuszczone i zmiażdżone pestki winogron zostają zasiarkowane przy użyciu dwusiarczynu sodu w odpowiedniej temperaturze i pod odpowiednim naciskiem, na skutek czego następuje solubilizacja molekuł garbników. W takich warunkach solubilizacji zostaje poddane 11,4% pestek winogron. Zostają zagęszczane i zabezpieczone za pomocą biocydów.

#### **Korzyści dla środowiska**

Odpadowe pestki winogron mogą być odnawialnym źródłem garbników roślinnych, poza obecnymi plantacjami tropikalnych drzew.

Używanie odpadów z innego przemysłu jest bardzo korzystne.

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nie odnotowano.

#### **Dane operacyjne**

Nie przyjęto niniejszej techniki ze względu na problemy związane z dostawą pestek winogron.

#### **Zastosowanie**

Można przeprowadzać niektóre rodzaje garbowania roślinnego przy użyciu garbników z pestek winogron.

#### **Ekonomika**

Według europejskiego sourcingu, jeśli niniejsza technologia zostanie rozwinięta, zapewni stabilne koszty materiałów za garbniki roślinne.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Jeśli zastosowanie garbowania roślinnego wzrośnie, będzie potrzebne odnawialne źródło garbników roślinnych.

#### **Stan prac**

Przeprowadzono ekstrakcję i koncentrację na skalę pilotażowego zakładu. Wyprodukowany materiał przetestowano pod kątem produkcji skóry.

#### **Literatura przedmiotu**

Life Tannins project [130, Life 2008].

### **6.3.2 Wykorzystywanie czynnika sieciującego uzyskanego z odpadowych oliwek**

#### **Opis**

Liście oliwne zbierane podczas zbiorów oliwek są oddzielane w fabrykach i stanowią odpady. Liście oliwne pojawiają się również jako odpady rolnicze z przycinanych drzew oliwnych. Z liści tworzy się ekstrakt wodny, a następnie zostaje on zagęszczany.

#### **Korzyści dla środowiska**

Odpady z przetwarzania oliwek mogą stanowić odnawialne źródło garbników innych niż chromowe.

Uzyskiwanie odpadów z innego przemysłu jest bardzo korzystne.

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nie odnotowano.

#### **Dane operacyjne**

Materiał może zostać wykorzystany w istniejących bębnach.

#### **Ekonomika**

Według europejskiego sourcingu, jeśli niniejsza technologia zostanie rozwinięta, zapewni stabilne koszty materiałów.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Jeśli zastosowanie garbowania innego niż chromowe wzrośnie, będzie potrzebne odnawialne źródło garbników.

#### **Stan prac**

Przeprowadzono próby laboratoryjne oraz na skalę pilotażowego zakładu.

#### **Literatura przedmiotu**

[154, Marx i in. 2011].

## **6.4 Po garbowaniu**

### **6.4.1 Dalsze garbowanie i farbowanie**

#### **Opis**

To technika produkcji rozwinięta we Włoszech do garbowania, farbowania i wypychania w jednostce półciągłej z małymi wymaganiami wody. Linia składa się z trzech różnych modułów.

- Maszyna wałkująca do dalszego garbowania i wypychania. Dzięki systemowi specjalnie do tego przeznaczonemu maszyna ułatwia wnikanie środków chemicznych w skórę, a potem „wyciska” z niej nadmiar substancji. Specjalną cechą maszyny jest podwójny zbiornik do impregnacji, który umożliwia obrabianie skóry z dwóch stron jednocześnie.
- Komora stabilizacyjna, w której kontrolowane ciśnienie, wilgotność i temperatura ułatwiają środkom chemicznym rozpuszczenie się i przyzucie do skóry.
- System moczenia i farbowania, podczas którego skóra może zostać zafarbowana w ciągu kilku sekund.

Maszyna wałkująca i system moczenia działają w krótkotrwałym trybie mycia: niewielka ilość wody o dużym stężeniu środków chemicznych, aby ilość ścieków została zachowana na niskim poziomie. Maszyny są wyposażone w czujniki, aby monitorować najważniejsze parametry procesu (temperaturę, pH i przewodność właściwą) i utrzymywać stałe warunki.

#### **Stan prac**

W 2008 roku wybudowano prototyp i użyto go do prób pilotażowych, aby ocenić nową technikę. Wyniki były obiecujące.

## **6.4.2 Wykorzystywanie tłuszczu odzyskanego z odtłuszczonej owczej skóry w środkach natłuszczających**

### **Opis**

Tłuste pozostałości z odtłuszczenia skóry owczej są używane jako środek częściowo zastępujący sulfonowany ryby olej podczas przygotowywania środków natłuszczających.

### **Korzyści dla środowiska**

Ponownie użycie pozostałości tłuszczu z odtłuszczenia skóry owczej i rzadsze wykorzystywanie surowych materiałów.

### **Ekonomika**

Można częściowo zastąpić drogie surowe materiały, które kosztują około 630 EUR za tonę.

### **Stan prac**

Ukończono projekt demonstracyjny.

### **Literatura przedmiotu**

[133, Inquimica 2003].



## **6.5 Wykańczanie**

### **6.5.1 Organiczne wykańczanie bez użycia rozpuszczalnika**

#### **Opis**

Wykorzystywanie organicznych rozpuszczalników w wierzchniej warstwie i specjalnych efektach wykończenia jest wciąż popularne w Europie. Jednak zakres stosowania wykończeń organicznych bez rozpuszczalnika (z bazą wodną) oraz o niskiej zawartości rozpuszczalnika wciąż rośnie. Systemy na bazie wody oraz te o niskiej zawartości rozpuszczalnika zaliczane są do BAT, natomiast formuły nawierzchniowe, które nie zawierają organicznych rozpuszczalników nie są jeszcze łatwo dostępne lub używa się ich tylko do skóry tapicerskiej do samochodów lub mebli. Akrylany i poliuretany zostały uznane za szczególnie odpowiednie do produkcji organicznych wykończeń pozbawionych rozpuszczalnika.

Problem związany z wykończeniami pozbawionymi rozpuszczalnika tkwi w tym, że w wyniku wykończenia na skórze mogą powstać krople ze względu na jego słabe właściwości przepływowe. Organiczne rozpuszczalniki zmniejszają napięcie powierzchniowe wody, dzięki czemu wykończenie ma lepsze właściwości przepływowe. Opracowano substancje pomocnicze, które poprawiają właściwości wykończenia, powstają nowe techniki, które pozwalają na (prawie całkowitą) eliminację rozpuszczalników w dyspersjach uretanu i emulsjach akrylowych.

Przykładem formuły wykończenia pozbawionej rozpuszczalników jest opracowanie hybrydowych akrylowo-poliuretanowych polimerów. Hybrydowe polimery dają możliwość stworzenia systemów wykończeń zupełnie pozbawionych rozpuszczalników.

Kilka wykończeń bez rozpuszczalników jest dostępnych wśród szerokiego grona dostawców substancji chemicznych; wciąż trwają prace, by poprawić techniczne właściwości tych wykończeń.

#### **Korzyści dla środowiska**

Nieużywanie LZO i brak emisji LZO.

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Potrzebne są potencjalnie toksyczne czynniki sieciujące, by poprawić właściwości wykończenia.

#### **Stan prac**

Kilka formuł jest już dostępnych na rynku. Opracowywane są nowe materiały.

#### **Literatura przedmiotu**

Brak danych.

## **6.5.2 Redukcja emisji lotnych związków organicznych z garbarni na sucho**

### **Opis**

Niniejsza technika składa się z następujących etapów:

- zbiór strumienia gazów zawierających lotne związki organiczne w celu ich redukcji
- wprowadzenie do tej samej jednostki ze stałym adsorbentem materiału zawieszonoego w strumieniu cieczy
- oczyszczanie mieszaniny w separatorze wirówkowym wraz z oddzieleniem oczyszczonego powietrza
- regeneracja co najmniej jednego materiału adsorbującego poprzez ogrzewanie
- recykling materiału adsorbującego.

Niniejsza technika jest bardzo elastyczna, a poprzez zmiany właściwości stałego adsorbentu można oczyścić dużą ilość ścieków, bez względu na ich skład.

### **Korzyści dla środowiska**

Nową technikę przetestowano na skalę pilotażową (2000 m<sup>3</sup>/h) w wielu garbarniach we Włoszech. Stosunek redukcji przekroczył 85% dla większości oczyszczonych związków organicznych.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Roczna produkcja odpadów jest bardzo ograniczona i składają się one jedynie z adsorbentu, który nie może być produkowany oraz desorbowanych LZO.

### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji.

### **Zastosowanie**

Niniejsza technika ma zastosowanie do nowych i istniejących instalacji, ale wymaga inwestycji.

### **Ekonomika**

Brak dostępnych informacji o kosztach.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Podstawą wdrożenia jest redukcja emisji LZO z operacji wykańczania oraz sprostanie przepisom.

### **Stan prac**

Niniejszą technikę testowano na skalę pilotażową w różnych włoskich garbarniach o różnej produkcji skór (cholewki butów, tapicerka i ubrania). Tym samym przebadano wiele substancji, takich jak aceton, alkohole, estry, etery oraz substancje aromatyczne (toluen) jako pojedyncze substraty oraz jako złożone mieszaniny (powyżej pięciu rozpuszczalników).

## **Literatura przedmiotu**

[96, Włochy 2008].

### **6.5.3 Pozostała redukcja emisji lotnych związków organicznych**

We Francji podczas badania przetestowano ostatnio dwie techniki. [92, Poncet 2006]. Techniki te to biologiczne oczyszczanie przy użyciu biofiltrów oraz połączenie adsorpcji z utlenianiem katalitycznym. Zeolit użyto do adsorpcji, a platynę do utleniania katalitycznego. Obie techniki uznano za odpowiednie do oczyszczania emisji gazów z przemysłu skórzanego.

### **6.5.4 Dalsze poprawki w technikach natryskowych**

#### **Opis**

W kabine natryskowej Ness znajdują się trzy drążki wyposażone w 100 pistoletów natryskowych, każdy pod mikrociśnieniem. Dysze nie są obrotowe. Uzyskuje się bardzo równy wzór i został wyeliminowany wir powietrza powodowany przez obracające się dysze.

Uzyskano wydajność przekraczającą 90%.

#### **Korzyści dla środowiska**

Zredukowano użycie materiałów powierzchniowych. Zmniejszono emisję LZO na jednostkę produktu. Poprawiono wydajność płukania (skrubingu). Zmniejszono poziom hałasu.

#### **Zastosowanie**

Potrzebny jest nowy sprzęt do tworzenia powłok.

#### **Ekonomika**

Trzeba zainwestować w nowy sprzęt. Można zredukować użycie powłoki.

#### **Stan prac**

Ukończono projekt demonstracyjny.

## **Literatura przedmiotu**

[134, Sicagroup 2007].

## **6.6 Zastosowanie technik membranowych na różnych etapach procesu**

### **6.6.1 Zastosowanie technik membranowych w procesach**

#### **Opis**

Ze względu na szybki rozwój w wyborze i zastosowaniu membran oraz ciągłą redukcję kosztów, rozpatrywano zastosowanie technik membranowych w przemyśle skórzanym w kilku instytutach skóry w Europie. Obecnie w garbarniach stosuje się regularnie ultrafiltrację w oczyszczaniu ścieków, oddzielaniu emulsji olejowo wodnych w procesie odtłuszczenia wodnego oraz w recyklingu zalew ściekowych w procesie moczenia i wapniowania. Również wprowadzono do garbarni mikrofiltrację przepływową w celu recyklingu zalewy chromowej z procesu garbowania skór owczych ze skórą.

Mimo wyżej wymienionych zastosowań membran, wiele z tych systemów wciąż nie zostało w pełni dostosowanych. Przeprowadzane są obecnie dalsze badania, aby rozważyć ekonomiczne i techniczne możliwości użycia kilku membran do poniższych zastosowań:

- odzyskiwanie i recykling zużytych zalew z garbarni, zwłaszcza zalew wapniowo-siarkowych
- odzyskiwanie olejów i recykling surfaktantów z odtłuszczenia wodnego
- zastosowanie dynamicznie formowanych membran do oczyszczania „trudnych” ścieków, zwłaszcza do redukcji koloru, toksyn, trwałych ChZT oraz drobnej materii zawieszanej
- ulepszone biologiczne oczyszczanie ścieków przy użyciu membran do filtrowania biomasy oraz utleniania, w tym zaszczerpienie specjalistycznych mikroorganizmów do rozkładu trwałych związków organicznych.

#### **Korzyści dla środowiska**

Do 80% zredukowanych środków chemicznych, zużytej wody oraz wyprodukowanych ścieków w przypadku zastosowania recyklingu zalew. W przypadku zastosowania go do oczyszczania ścieków, wyniki są lepsze, i produkuje się mniej osadu.

#### **Ekonomika**

Koszt inwestycyjny i zużycie energii mogą być wysokie.

#### **Stan prac**

W 2008 roku w kilku europejskich krajach przeprowadzono badania na pilotażową i szeroką skalę.

### **6.6.2 Wykorzystywanie bioreaktora membranowego (MBR) dla skuteczniejszego oczyszczania ścieków metodami biologicznymi**

#### **Opis**

Oczyszczanie MBR jest uznane za nową technikę o dużym potencjale oczyszczania ścieków. Technika MBR to połączenie oczyszczania za pomocą osadu czynnego, w którym wykorzystuje się filtrację membran w celu utrzymania całej biomasy w bioreaktorze. Niniejsza technika zapewnia, że można nagromadzić większe stężenie ciał stałych niż podczas konwencjonalnego oczyszczania biologicznego. To zmniejsza rozmiar zakładu w porównaniu do konwencjonalnego oczyszczania. Można dopasować

MBR i membranę z włókna syntetycznego, aby jak najskuteczniej dostarczyć pęcherzyki rozpuszczonego tlenu do oczyszczalni biologicznej.

Głównym powodem zastosowanie niniejszej techniki jest osiągnięcie limitów emisji poprzez zredukowanie poziomu materii zawieszonych, ChZT oraz BZT. System może również zmniejszyć poziom poszczególnych substancji, które mogą stanowić problem, takich jak pozostałości chromu lub środków owadobójczych.

### **Korzyści dla środowiska**

Technika MBR jest bardziej funkcjonalną alternatywą do konwencjonalnych sposobów oczyszczania ścieków, produkuje małą ilość zbędnego osadu oraz wysokiej jakości ścieki, nawet przy wysokim i zróżnicowanym poziomie substancji organicznych. Możliwa jest znacząca redukcja emisji ChZT, BZT oraz materii zawieszonych.

Przenikanie MBR może zostać poprawione poprzez odwróconą osmozę, która pozwala na recykling wodny bez użycia soli.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Nie zarejestrowano żadnych znaczących wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska oprócz małej ilości produkowanego osadu.

### **Zastosowanie**

Niniejsza technika może być stosowana w nowych i istniejących instalacjach.

Technika ta stanowi drugie oczyszczanie. Jest szczególnie odpowiednia, gdy emisje trafiają bezpośrednio do środowiska wodnego, mniej odpowiednia, gdy trafiają do kanału ściekowego, dopóki opłata za zewnętrzne oczyszczanie ścieków opiera się na materii organicznej.

### **Ekonomika**

Według dostawców, niniejsza technika jest procesem stosunkowo tanim, który może być z powodzeniem stosowany do oczyszczania ścieków w garbarniach. W niektórych przypadkach opłaty za zewnętrzne oczyszczanie ścieków mogą zostać zredukowane.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną podstawą wdrożenia niniejszej techniki jest potrzeba i chęć zredukowania materii organicznej w ściekach.

### **Stan prac**

Zastosowano technikę na szeroką skalę z powodzeniem.

### **Literatura przedmiotu**

[102, Scholz i in. 2006].

## **6.7 Wykorzystywanie techniki redukcji ścieków z użyciem biofilmu**

### **Opis**

Kiedy na powierzchni rosną mikroorganizmy, nazywamy je biofilmem. Mikroorganizmy w technice oczyszczania ścieków za pomocą biofilmu są bardziej odporne na zakłócenia podczas procesu w porównaniu z innymi rodzajami technik oczyszczania biologicznego. Dlatego też technika oczyszczania ścieków za pomocą biofilmu może być uznana za bardziej solidną, zwłaszcza w porównaniu z konwencjonalnymi technikami, takimi jak oczyszczanie za pomocą osadu czynnego.

Komercyjna technika złoża ruchomego MBBR opiera się na specjalnie zaprojektowanych plastikowych przenośnikach i bioprzenośnikach biofilmu, które są zawieszane w ciągłym ruchu wraz ze zbiornikiem lub reaktorem konkretnego rozmiaru. Ścieki przemysłowe przepływają przez reaktor oczyszczania MBBR, gdzie biofilm, rosnąc we wnętrzu bioprzenośników, niszczy zanieczyszczenia. Zanieczyszczenia, które trzeba usunąć, aby oczyścić ścieki to żywność lub substraty potrzebne do wzrostu biofilmu.

Siatka aeracyjna znajdująca się na dnie reaktora dostarcza tlen do biofilmu, a wymiana energii wymaga, by bioprzenośniki były zawieszane i połączone z reaktorem. Oczyszczona woda wypływa z reaktora przez sitko, które zatrzymuje bioprzenośniki w reaktorze.

### **Korzyści dla środowiska**

Podczas prób laboratoryjnych na ściekach mieszanych nastąpiła redukcja BZT do 80 -90%, a pojemnik do garbowania z garbarni roślinnej został zatrzymany na 1-5 dni.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Powstaje osad biologiczny, podobnie jak w innych metodach biologicznego oczyszczania ścieków.

### **Dane operacyjne**

Ilość BZT nie powinna przekraczać 2 kg/m<sup>3</sup>. Poziom zapełnienia zbiornika przenośnikami powinien wynosić około 35% (może zostać zwiększony w celu zwiększenia efektywności oczyszczania). Czas zatrzymania może wynosić od 1 do 1,5 dnia.

### **Zastosowanie**

Niniejsza technika ma zastosowanie do nowych i istniejących instalacji. Jednym z potencjalnych zastosowań niniejszej techniki jest wstępne oczyszczanie, zanim ścieki trafią do miejskiej oczyszczalni ścieków.

### **Ekonomika**

Koszty inwestycji zakładu oczyszczającego 100 - 150 m<sup>3</sup> dziennie wynosi około 60 000 - 80 000 EUR (ceny z 2008 roku), wliczając materiał przenośnika, ale nie wliczając kosztu zbiornika.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną podstawą wdrożenia jest redukcja odpadów organicznych z garbarni. Niniejsza technika jest bardziej stabilna niż konwencjonalne oczyszczanie za pomocą osadu czynnego.

## **Stan prac**

Nie istnieją żadne oczyszczalnie na szeroką skalę w przemyśle skórzanym. Jednak niniejsza technika jest stosowana do oczyszczania ścieków w przemyśle spożywczym, celulozowo-papierniczym i farmaceutycznym.

## **6.8 Wykorzystywanie enzymów na różnych etapach procesu**

### **Opis**

Wykorzystywanie neutralnych i alkalicznie stabilnych enzymów w garbarniach jest popularne podczas moczenia, odwłazania i wytrawiania. Przeprowadzono dalsze badania, aby stworzyć zastosowanie dla lipazy podczas odtłuszczania skór owczych, mimo iż nie została w pełni wykorzystana z powodu ograniczeń technicznych.

Przeprowadzono badania w następujących obszarach:

- zastosowanie enzymów celulazy, aby zmniejszyć ilość odchodów na powierzchni skór;
- zastosowanie określonych enzymów proteolitycznych i keratynolitycznych, dzięki którym można przeprowadzić proces odwłazania bez użycia siarczków.
- zastosowanie lipazy w etapie po moczeniu i mizdrowaniu, aby rozpuścić i usunąć naturalne lipidy.

### **Korzyści dla środowiska**

Enzymy mogą być utylizowane jak silne katalizatory biologiczne, aby zastąpić i zredukować ilość środków chemicznych potrzebnych do produkcji skóry. Zastosowanie enzymów może również zmniejszyć ilość zanieczyszczeń w ściekach, na przykład, gdy używa się ich do procesu zachowania włosów. Enzymy nie są trwałe, można je szybko dezaktywować lub poddać biodegradacji. Zastosowanie enzymów proteolitycznych podczas odwłazania wykazało zmniejszenie ilości siarczku sodu o 50%. Zastosowanie lipazy do odtłuszczania wyeliminuje potrzebę dodawania rozpuszczalników organicznych do procesu odtłuszczania (odtłuszczanie z użyciem rozpuszczalnika) lub użycia garbników do wstępnego garbowania i surfaktantów (odtłuszczanie wodne).

### **Ekonomika**

Enzymy mogą być drogie, ale można je stosować we wszystkich istniejących procesach.

### **Stan prac**

Największe problemy związane z zastosowaniem enzymów na różnych etapach procesu:

- brak wiedzy o konkretnych enzymach oraz o innowacyjnych zastosowaniach
- brak odpowiedniego przygotowania
- ograniczenia aktywności obecnie stosowanych enzymów, zwłaszcza jeśli chodzi o pH
- ryzyko zniszczenia cennej powierzchni lica
- enzymy są drogie, a korzyści trudne do oszacowania.

### **Literatura przedmiotu**

[91, Dostawcy 2008].



## **6.9 Przetwarzanie odpadów**

### **6.9.1 Gazyfikacja odpadów skórzanych**

#### **Opis**

Gazyfikacja to technika produkcji gazu opałowego z materiałów zawierających składniki organiczne. Główną zasadą gazyfikacji jest podgrzewanie w atmosferze o zmniejszonej zawartości tlenu i wypuszczanie mieszaniny gazowych produktów rozkładu, których można użyć jako paliwa.

Teoretycznie każdy materiał organiczny może być zgazowany. Użyto spalarni pilotażowej, aby zaprezentować zastosowanie procesu w oczyszczaniu ścieków w garbarni [126, Bowden W. 2003]. Wkrótce w garbarniach będzie się używać gazogeneratorów i oksydatorów termicznych, aby dostarczyć ciepło i zamienić je w paliwo kopalne.

Surowiec jest osuszany i podawany do gazogeneratorsa. Jest podgrzewany w zredukowanej (ubogiej w tlen) atmosferze, aby wyprodukować gaz palny (gaz opałowy) złożony głównie z tlenku węgla, wodoru, metanu oraz dwutlenku węgla, azotu i wyższych węglowodorów. Gaz spala się w oksydatorze termicznym, a ciepło jest magazynowane w konwencjonalnym kotle. Stworzono spalarnię, aby zachować zgodność z wymaganiami zawartymi w dyrektywie 2000/76/EWG w sprawie spalania odpadów (teraz rozdział IV dyrektywy 2010/75/UE).

#### **Korzyści dla środowiska**

Odpady organiczne zostają unieszkodliwione. Zmniejsza się zużycie paliwa kopalnego.

#### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

W gazogeneratorze produkowana jest niewielka ilość pyłu, która jest usuwana w postaci odpadów stałych.

#### **Dane operacyjne**

Zakład jest w trakcie oddawania do użytku.

#### **Zastosowanie**

Niniejsza technika może być stosowana do wszystkich rodzajów odpadów skórzanych. Spalarnia musi zostać wybudowana w garbarni, aby uzyskać korzyści z odzyskanego ciepła. Koszty zgodności z przepisami dotyczącymi spalania odpadów są zależne od wielkości garbarni, w której można zastosować tę technikę.

#### **Ekonomika**

Koszty inwestycji i zgodności z przepisami dotyczącymi spalania odpadów są znaczne. Zmniejszone koszty paliwa.

#### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną podstawą wdrożenia dla garbarni, która wprowadziła tę technikę, była potrzeba długotrwałej metody unieszkodliwiania odpadów.

## **Stan prac**

Wybudowano i uruchomiono spalarnię.

## **Literatura przedmiotu**

[126, Bowden W. 2003].

## **6.9.2 Produkcja biodiesela z łożu**

### **Opis**

Biodiesel to paliwo zastępcze uzyskiwane z odnawialnych źródeł biologicznych, takich jak oleje i tłuszcze roślinne i zwierzęce, które ma podobne właściwości do oleju napędowego. Produkuje się go z olejów roślinnych, łożu oraz zużytego oleju kuchennego poprzez transestryfikację.

### **Korzyści dla środowiska**

Uzyskiwanie łożu z odpadów jest bardzo korzystne.

Biodiesel może częściowo zastąpić paliwo kopalne używane w garbarni.

### **Efekty wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska**

Poprzez odzyskiwanie łożu z mizdrowania powstaje faza białkowa, która musi zostać wykorzystana albo usunięta.

### **Zastosowanie**

Niniejszą technikę można zastosować w nowych i istniejących instalacjach, ale ryzyko pożaru wywołanego przez metanol (zwykle używany czynnik chemiczny potrzebny do etapu transestryfikacji) wymaga zastosowanie nadzwyczajnych środków ostrożności w garbarni.

### **Przesłanki do wdrożenia**

Główną podstawą wdrożenia jest potrzeba i chęć zredukowania emisji odpadów.

## **Stan prac**

Przetestowano tę technikę w pilotażowym zakładzie.

## **Literatura przedmiotu**

[90, Tanneries 2008].

## 7 KOŃCOWE UWAGI I ZALECENIA W ODNIESIENIU DO PRZYSZŁYCH PRAC

### Harmonogram procesu przeglądu dokumentu referencyjnego BAT dotyczącego garbowania skór

Główne etapy procesu przeglądu podsumowano poniżej.

Etap	Data
Reaktywacja technicznej grupy roboczej (TGR)	23 lutego 2007 r.
Zaproszenie do składania postulatów	10 kwietnia 2007 r.
Posiedzenie inauguracyjne	23-24 października 2007 r.
Gromadzenie danych	Listopad 2007 r. - kwiecień 2008 r.
Pierwszy projekt zmienionego dokumentu BREF dotyczącego garbowania skór	27 lutego 2009 r.
Koniec okresu przedstawiania uwag odnośnie do pierwszego projektu (otrzymano 477 uwag)	30 kwietnia 2009 r.
Dokument roboczy (zmieniono rozdział 4)	11 maja 2010 r.
Koniec okresu przedstawiania uwag odnośnie do dokumentu roboczego (otrzymano 146 uwag)	wrzesień 2010 r.
Drugi projekt zmienionego dokumentu BREF dotyczącego garbowania skór	6 lipca 2011 r.
Koniec okresu przedstawiania uwag odnośnie do drugiego projektu (otrzymano 503 uwagi)	6 października 2011 r.
Końcowe posiedzenie TGR	13-16 lutego 2012 r.

### Źródła informacji i luki informacyjne

W celu dokonania przeglądu dokumentu referencyjnego BAT dotyczącego garbowania skór uwzględniono ponad 150 dokumentów i opinii przekazanych przez państwa członkowskie, organizacje branżowe i pozarządowe zajmujące się ochroną środowiska. Zastosowano system informacyjny BAT (*BAT Information System*, BATIS) Komisji jako platformę, na której członkowie TGR wymieniali informacje oraz dane, co zapewniło wydajną wymianę informacji oraz wysoki poziom przejrzystości. Odpowiednie opinie uwzględniono w literaturze przedmiotu w dokumencie BREF.

Najwięcej informacji wniosły następujące państwa członkowskie UE: Austria, Dania, Finlandia, Francja, Niemcy, Włochy, Holandia, Hiszpania, Szwecja oraz Wielka Brytania. Ponadto informacji dostarczyło COTANCE, Europejska Konfederacja Producentów Skór i Odzieży Skórzanej, oraz Europejskie Biuro Ochrony Środowiska (*European Environmental Bureau*), które reprezentuje organizacje pozarządowe zajmujące się ochroną środowiska. Dokumenty te można uznać za istotne elementy składowe zmienionych części niniejszego dokumentu BREF.

Dodatkowe przydatne informacje uzyskano w czasie wizyt personelu Europejskiego Biura IPPC (EIPPCB) oraz członków TGR w garbarniach we Włoszech, Niemczech, Hiszpanii, Austrii, Słowenii i Holandii.

Pomimo wszystkich tych bardzo przydatnych informacji i przekazanych komentarzy należy zwrócić uwagę na pewne problemy związane z gromadzeniem danych. W czasie przeglądu niniejszego dokumentu referencyjnego dotyczącego BAT oczywiste było, że konieczne jest ponowne

zastosowanie wielu danych wykorzystanych w pierwotnym dokumencie, ponieważ nowsze informacje były niedostępne. Zasadniczo brakowało dobrych, szczegółowych danych dotyczących emisji do wody, które byłyby jednocześnie:

- pomierzone
- odnoszące się do konkretnych instalacji
- powiązane z technikami
- opatrzone odpowiednimi informacjami dotyczącymi kontekstu.

Ponadto w czasie końcowego posiedzenia TGR wywiązała się dyskusja odnośnie do pewnych parametrów, dla których zgromadzono niewystarczające informacje. Konkretnie w odniesieniu do ścieków po oczyszczeniu nie przedstawiono żadnych danych dla następujących parametrów:

- chlorowcowane związki organiczne
- toksyczność
- chrom(VI).

#### **Poziom porozumienia osiągniętego w czasie wymiany informacji**

W ramach TGR osiągnięto bardzo wysoki stopień porozumienia odnośnie do konkluzji dotyczących BAT; na końcowym posiedzeniu członkowie TGR nie wyrazili żadnych rozbieżnych opinii.

W czasie końcowego posiedzenia TGR w lutym 2012 r. miała miejsce dyskusja nad kwestią ewentualnego formowania się chromu(VI) w skórze oraz technik unikania tego zjawiska (zob. część 1.4 i 2.3.3). Ostatecznie TGR doszła do wniosku, że kwestia ta dotyczy bezpieczeństwa użytkowników skóry, a nie emisji wynikających z procesu produkcyjnego. Zatem nie sformułowano żadnych konkluzji dotyczących BAT dla tych technik. Bezpieczeństwo skóry jako towaru konsumpcyjnego uwzględniają inne przepisy, jak np.:

- rozporządzenie REACH w sprawie chemikaliów (w marcu 2012 r. Dania zaproponowała Europejskiej Agencji Chemikaliów, że należy ograniczyć chrom(VI) do pewnych artykułów skórzanych);
- prawodawstwo unijne oraz państw członkowskich w zakresie bezpieczeństwa produktów;
- systemy znakowania bezpieczeństwa produktów (obejmujące specyfikację maksymalnych poziomów chromu(VI)).

W czasie końcowego posiedzenia TGR wyrażono również obawę, że spalanie artykułów skórzanych garbowanych z użyciem chromu może prowadzić do uwalniania chromu(VI) do środowiska (zob. część 3.5.3 Osady z oczyszczania ścieków). Unieszkodliwianie i utylizację ścieków obejmują inne dokumenty prawne, jak np.:

- prawodawstwo unijne w zakresie utylizacji odpadów (Dyrektywa 1999/31/WE w sprawie składowania odpadów oraz przepisy dotyczące spalania odpadów, znajdujące się obecnie w rozdziale IV dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych);
- Inne dokumenty referencyjne BAT (BREF dotyczący spalania śmieci oraz BREF dotyczący sektorów zajmujących się unieszkodliwianiem odpadów, które mogłyby poruszać konkretną kwestię unieszkodliwiania produktów skórzanych, jeśli w trakcie przeglądu przedłożone zostaną nowe dane).

### **Konsultacja z forum ustanowionym na podstawie art. 13 dyrektywy IED, a następnie formalna procedura przyjęcia konkluzji dotyczących BAT**

Z forum wymiany informacji na podstawie art. 13 dyrektywy 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (nazywanym zazwyczaj forum ustanowionym na podstawie art. 13 dyrektywy IED) skonsultowano się w zakresie treści niniejszego dokumentu referencyjnego BAT w dniu 25 czerwca 2012 r.; forum to przedstawiło swoją opinię w trakcie swojego posiedzenia 13 września 2012 r. W opinii forum ustanowionego na podstawie art. 13 dyrektywy IED wyróżniono dwa różne zestawy komentarzy. Po pierwsze w opinii wymieniono te uwagi, co do których forum wyraziło swoją zgodę na uwzględnienia ich w ostatecznym dokumencie referencyjnym BAT. Po drugie w opinii wymieniono uwagi stanowiące poglądy niektórych członków Forum, co do których jednak nie wyrażono zgody, by uwzględnić je w ostatecznym dokumencie referencyjnym BAT. Pełny tekst opinii Forum jest dostępny pod adresem:

[http://circa.europa.eu/Public/irc/env/ied/library?l=/ied\\_art\\_13\\_forum/opinions\\_article](http://circa.europa.eu/Public/irc/env/ied/library?l=/ied_art_13_forum/opinions_article)

Następnie Komisja uwzględniła opinię forum ustanowionego na podstawie art. 13 dyrektywy IED przy przygotowywaniu projektu decyzji wykonawczej Komisji ustanawiającej konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do garbowania skór. Komitet ustanowiony na podstawie art. 75 dyrektywy o emisjach przemysłowych wydał pozytywną opinię o projekcie decyzji wykonawczej w czasie swojego posiedzenia 20 listopada 2012 r. W trakcie tego procesu nie wprowadzono zmian merytorycznych w tym dokumencie.

### **Zalecenia odnośnie do przyszłych prac**

Wymiana informacji w celu przeprowadzenia przeglądu dokumentu BREF dotyczącego garbowania skór stanowi ważny krok do przodu ku osiągnięciu zintegrowanego zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń w tym sektorze. Dalsze prace nad kwestiami opisanymi poniżej powinny stanowić kontynuację tego procesu i dalej go rozwijać.

#### **Zalecenia dotyczące gromadzenia danych**

Przy kolejnym przeglądzie dokumentu BREF wskazane jest udoskonalenie gromadzenia danych pod względem ich jakości i ilości, zwłaszcza w celu zlikwidowania luk informacyjnych podanych poniżej.

Mile widziane byłyby również dodatkowe dane techniczne dotyczące eliminacji biologicznego azotu oraz kontekstowego biologicznego utleniania siarczków do siarczanów w warunkach beztlenowych w czasie denitryfikacji celem zapobieżenia emisji H<sub>2</sub>S. Należy zwłaszcza lepiej wyjaśnić warunki oraz reguły, które pozwalają na utlenianie siarczków do siarczanów w warunkach beztlenowych.

Byłoby również pomocne, gdyby udostępniono informacje o poziomach emisji (w tym poziomach emisji poniżej limitu detekcji) w odniesieniu do następujących parametrów:

- chlorowcowane związki organiczne
- toksyczność (wymianie powinny podlegać informacje o całym teście oceniającym ścieki (np. test toksyczności dla ikry, test biodegradowalności wewnętrznej Zahna-Wellensa)
- chrom(VI).

Uważa się, że wymiana tych informacji byłaby korzystna przy kolejnym przeglądzie oraz dla wszystkich organów regulacyjnych.

Zalecenia dotyczące konkretnych technik

Stosowanie etoksyloowanych nonylofenoli jest obecnie zakazane w odniesieniu do większości celów na mocy rozporządzenia REACH, jednak nadal są one dopuszczalne jako substancje powierzchniowo czynne w przetwarzaniu skór owczych. W tym przypadku oczekuje się, że zamknięte obiegi zapobiegą emisji tej substancji. Istnieją również substancje zastępcze (liniowe etoksyloowane alkohole zamiast nonylu oraz inne etoksyloowane alkilofenole, zob. część 4.2.1) i można przeprowadzić dalsze badania nad ich zastosowaniem oraz nad skutecznością zamkniętego obiegu dla zapobiegania emisjom.

Należy dalej przebadać korzyści płynące z długoterminowych kontraktów z dostawcami w kontekście techniki świeżych skór (zob. część 4.4.1.1). W miarę wydłużania się łańcucha dostaw oraz rosnącej liczby pośredników, lub gdy obejmują one rynki lub aukcje skór, technikę tę bardzo trudno zastosować.

Należy przebadać odzyskiwanie włosów jako nawozu w rolnictwie (zob. związana z tym część 4.5.3.1), również poprzez porównanie udanych przedsięwzięć, w ramach których wdrożono pewne pozytywne doświadczenia współpracy z rolniczym otoczeniem biznesowym.

### **Sugerowane tematy do przyszłej pracy w zakresie badań i rozwoju**

Komisja uruchamia i wspiera, poprzez swoje programy w zakresie badań i rozwoju technologicznego, serię przedsięwzięć dotyczących czystych technologii, pojawiających się technologii oczyszczania ścieków i recyklingu oraz strategii gospodarowania. Przedsięwzięcia te mogą potencjalnie wnieść pożyteczny wkład w przyszłe przeglądy dokumentu BREF. Zachęca się zatem czytelników do informowania europejskiego biura IPPC o wszelkich wynikach badań, które są istotne dla zakresu niniejszego dokumentu (zob. również część piąta Przedmowy do niniejszego dokumentu).

Kilka ewentualnych tematów zasugerowano poniżej.

- Zastąpienie chlorowcowanych związków organicznych związkami niechlorowcowanymi w szeregu zastosowań nie może zostać ocenione, ponieważ brak danych dotyczących materiałów alternatywnych. W szczególności nie znaleziono jeszcze zamiennika dla chlorowanych alkanów o długim łańcuchu w natłuszczaniu do celów specjalnych.

- Należy dalej badać zastąpienie chlorowcowanych związków organicznych związkami niechlorowcowanymi w szeregu zastosowań.
- Najważniejsze działania mające zapobiegać produkcji substancji zanieczyszczających lub ją ograniczać omówiono w rozdziale 4, jednak dostępne są tylko ograniczone dane co do skutków tych działań, które należy dalej przebadать.

## BIBLIOGRAFIA

- [2] *HMIP, Chief Inspectors' Guidance to Inspectors - Processing of Animal Hides and Skins, Process Guidance, Her Majesty's Inspectorate of Pollution - Zjednoczone Królestwo, 1995.*
- [3] *Andres, Umwelthandbuch für die Ledererzeugenden Betriebe, draft version, 1995.*
- [4] *Andres, BAT - Documentation of Tanneries & Leather factories in Austria, 1997.*
- [6] *Europa, European BAT documentation OE 013868/LR/sh, 1992.*
- [7] *Zimpel, Industrielle und gewerbliche Abwassereinleitung in öffentliche Abwasseranlagen, 1997.*
- [8] *Higham, Low Waste Technology Suitable For Tanneries in Developing Economies, 1994.*
- [10] *Rydin i Frendrup, Possibilities for a Reduction of the Pollution Load from Tanneries, Nordiske Seminar, 1993.*
- [11] *Heidemann, 'Leather [In Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry 6th Edition 2000]', 2000.*
- [14] *Reemtsma, Wirkung einer anaerob-aeroben biologischen Behandlung auf geloste organische Stoffe in Gerbereiabwasser, 1994.*
- [15] *Hiszpania, Aplicaciones del Manual Media a Sectores Industriales - Sector de Curtidos de Pieles Animales, 1997.*
- [16] *Frendrup, Practical Possibilities for Cleaner Production in Leather Processing, Danish Technological Institute, 1999.*
- [17] *UNEP, Tanneries and the Environment (Technical Guide), 1991.*
- [22] *DG III, Panorama of EU Industry, 1997.*
- [24] *AIICA, Estabilizacion del Pelo Recuperado de las Pieles Vacunas y sus Aplicaciones, 1988.*
- [27] *BASF, The ecological aspects of leather manufacture, 1997.*
- [29] *Renner, Abwasser aus der Zellstoffindustrie und der Leder-herstellung, 1995.*
- [33] *BLC, BAT in Tanneries (draft), 1995.*
- [35] *UBA, Stand der Technik der Lederherstellung in Deutschland (State of the art and future processes in German tanneries), 1997.*
- [36] *Friis, Preliminary Danish contribution to the draft BAT notes on tanneries, Dania, 1998.*
- [37] *Włochy, Italian BAT Contribution, 1998.*
- [39] *Grecja, candidate BAT from Greece, 1998.*
- [40] *Buljan i in., Mass Balance in Leather Processing, 1998.*
- [41] *Różne, Various articles of World Leather 1996/97/98, 1998.*
- [42] *Różne, Various articles of various authors in: Sfb 193-Biologische Abwasser-reinigung 5, str. 159-243, 1995.*
- [45] *Reemtsma i Jekel, 'Dissolved Organics in Tannery Waste waters and their Alteration by a Combined Anaerobic and Aerobic Treatment', Water Research, tom 31, Nr 5, 1997, str. 1035-1046.*



- [48] Kustula i Weaver, *BAT Candidate for tanning Industry: Delimiting Using Carbon Dioxide.*, Institute for Environmental Research, Uniwersytet Jyväskylä, Finlandia, 1998.
- [50] Sharphouse, *Leather Technician's Handbook (Revised Edition)*, Leather Producers' Association (Zjednoczone Królestwo), Northampton, 1983.
- [56] *Pearson i in.*, BLC Information Document -No 200- Best Available Technologies, 1999.
- [57] Bles i in., *Lederfabricage*, RIZA RIVM, 1995.
- [61] *TEGEWA*, Zur Nomenklatur der Textilhilfsmittel, Leder- und Pelzhilfsmittel, Papierhilfsmittel und Tenside, 1987.
- [62] *Lindemann*, Stellungnahme der LAWA zu Kapitel 4 des BREF-Entwurfs, 1999.
- [72] Niemcy, 'Information of reference tanneries in Germany', *Komunikacja osobista*, 2000.
- [84] *Ludvik J.*, The scope for decreasing pollution load in leather processing, 2000.
- [85] *Hauber i Knodler*, Innovative techniques: Determination of Best Available Techniques (BAT) in the tanning industry as a contribution to complying, *Leather Institute Reutlingen, Niemcy*, 2008, str. 66.
- [86] *Frendrup*, Hair-save unhairing methods in leather processing, *UNIDO*, 2000, str. 37.
- [87] *EURAR 21508*, European Risk Assessment Report on chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate, *Komisja Europejska, Wspólne Centrum Badawcze, ECB*, 2005, str. 413.
- [88] Niemcy, 'The evolution of the unhairing process as influenced by technological, economic and ecological considerations', *JALCA*, 1997, str. 9.
- [89] *UE RAR nonylofenol, European Union Risk Assessment Report on 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol*, Komisja Europejska, Wspólne Centrum Badawcze, JRC, Europejskie Biuro Chemikaliów, 2002, str. 222.
- [90] Tanneries, 'Information (confidential) provided by European tanneries during the review of the TAN BREF', *Komunikacja osobista*, 2008.
- [91] Dostawcy, 'Information from various suppliers to the tanning industry (suppliers of chemicals and machines)', *Komunikacja osobista*, 2008.
- [92] Poncet, 'VOCs in the tanning industry: Characteristics, reduction and treatment', *IULTCS Eurocongress*, 2006, Istambuł, Turcja.
- [96] *Włochy*, Italian contribution to the review of Tanning of Hides and Skins BREF, *ENEA*, 2008, str. 20.
- [98] *COTANCE*, Contribution from COTANCE (Gonzalez-Quijano) to the review of the TAN BREF, *COTANCE*, 2008.
- [99] *IUE*, Pollution values from tannery processes under conditions of good practise - IUE6, *IUE*, 2006, str. 1.
- [100] *IUE*, Typical values for tannery wastewater treatment - IUE 5, *IUE*, 2006.
- [101] *Francja*, French contribution to the review of the TAN BREF, 2008.
- [102] Scholz i in., 'A salt-free process water recycling strategy for tanneries: hybrid effluent treatment using reedbeds and membrane filtration', *World Leather August/September 2006*, 2006, str. 3.
- [104] *Rydin i Svenson*, Tanwater - Reduction of Nitrogen Discharge from the Leather Industry, 2006.

- [105] Pfisterer, 'Energieeinsatz in der Lederindustrie', 1986.
- [109] WE, BREF on Energy Efficiency (ENE), 2009.
- [110] WE, BREF on General Principles of Monitoring (MON), *EIPPCB*, 2003, str. 123.
- [112] *Santonen i in.*, Inorganic Chromium (III) Compounds - CICAD 76, 2009.
- [113] Puentener, 'Risk Assessment of Leather Dyestuffs', tom 82, 1998, str. 1.
- [114] Niemcy, 'Water recycling for use in soaking and liming processes', *Komunikacja osobista*, 2010.
- [115] U i Nat Nordrhein Westfalen, "Produktionsintegrierter Umweltschutz: Forderprojekte der "Initiative ökologische und nachhaltige Wasserwirtschaft NRW", 2008.
- [116] *AEAT Okopol*, Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 13: Leather coating, 2009.
- [117] *Agencja Środowiskowa (Anglia i Walia)*, Horizontal Guidance for Noise - Part 2 - Noise Assessment and Control, 2002.
- [119] WE, BREF on Waste Incineration (WI), 2006.
- [120] Hauber, 'Microbicide applications in the leather industry [In Paulus, In (ed.) Directory of Microbicides for the Protection of Materials]', 2005.
- [121] UNIC, *Rapporto Ambientale 2006*, Unione Nazionale Industria Conciara, 2006, str. 32.
- [122] Zywicki i in., 'Analysis of commercial vegetable tanning agents by reversed-phase liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry and its application to wastewater ', *Journal of Chromatography*, tom 970, Nr 1-2, 2002, str. 191-200.
- [126] Bowden W., 'Gasification - achieving zero waste', *Journal of the American Leather Chemists Association*, tom 98, 2003, str. 19-26.
- [127] Slaats, 'Possible Ways of Streamlining Vegetable Tannage and the effect of these on capital investment', *World Leather*, tom kwiecień 1995; sierpień-wrzesień 1995, 1995, str. 57-62; 6769.
- [129] IARC, Summaries & Evaluations- NITRILOTRIACETIC ACID AND ITS SALTS, 1998.
- [130] Life, Life Tannins Project Life 04 ENV/ES/000237, 2008.
- [132] AIICA, Aqueous degreasing of fatty sheepskins through the replacement of ethoxylated nonylphenol by biodegradable ethoxylated alcohols and further recycling, 2005.
- [133] Inquimica, Demonstration plant for the recycling of fat produced by the process of degreasing sheepskins, 2003.
- [134] Sicagroup, New Eco Spraying System, 2007.
- [136] *Ludvik, J (2)*, Chrome balance in Leather Processing, *UNIDO*, 2000.
- [137] *Ludvik, J (3)*, Chromium Management in the Tanyard, *UNIDO*, 2000.
- [138] *Eurostat*, Leather Statistics from Eurostat, *EC*, 2008.
- [139] *European Commission*, BREF on Surface Treatment using Organic Solvents, 2007.
- [140] WE, BREF on Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW), 2003.

- [143] Rozporządzenie 1221/, „Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1221/2009 z dnia 25 listopada 2009 r. w sprawie dobrowolnego udziału organizacji w systemie ekzarządzania i audytu we Wspólnocie (EMAS), uchylające rozporządzenie (WE) nr 761/2001 oraz decyzje Komisji 2001/681/WE i 2006/193/WE”, *Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej*, tom L 342, 22.12.2009, 2009, str. 1.
- [144] AkzoNobel, Process for treating animal skins Patent application WO 2005/059184 A2, 2005.
- [145] DG ds. Środowiska, What is Emas?  
[http://ec.europa.eu/environment/emas/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/emas/index_en.htm), 2010.
- [146] ISO, ISO 14001: 2004 [http://www.iso.org/iso/iso\\_14000\\_essentials.htm](http://www.iso.org/iso/iso_14000_essentials.htm), 2004.
- [147] ISO, Technical committee 207 <http://www.tc207.org>, 2010.
- [148] IAF, strona internetowa Międzynarodowego Forum Akredytacji <http://www.iaf.nu>, 2010.
- [149] UNIC, *Rapporto Ambientale*, Unione Nazionale Industria Conciaria, 2009.
- [150] Giada, Qualita dell'aria - C.O.V. nel distretto Conciario - Assemblea dell'Agenzia Giada - Vicenza 15 ottobre 2007, 2007.
- [151] Rydin, contribution to review of BREF, 2011.
- [152] Hiszpania, 'Contribution to draft 2', Komunikacja osobista, 2010.
- [153] Gerrard, 'Economic design of biofilter systems', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, tom 68, nr 4, 1999, str. 377-380.
- [154] Marx i in., 'A natural plant crosslinker from olive waste for leather tanning', *XXXI IULTCS Congress, September 27th-30th 2011*, 2011, Walencja (Hiszpania).
- [155] Bader, Biological nitrogen elimination with simultaneous biological sulphide oxidation: a report after 13 years of operating experience, 2011.
- [156] Austria, 'Effluent treatment data from two tanneries', Komunikacja osobista, 2011.
- [157] Rydin, 'Risk Management of Chemicals in the Leather Sector: A case study from Sweden', tom I w: *Global Risk Based Management of Chemical Additives: Production Usage and Environmental Occurrence*, 2011, str. 207 - 223.
- [158] Rydin, 'Additional data on nitrogen elimination at Elmo tannery', Komunikacja osobista, 2012.
- [159] Rydin, Investigation of the content of Cr(VI) and Cr (III) in Leather Products on the Danish Market - Danish Technological Institute, 2002.
- [160] Niemcy, 'Data on effluent treatment plants operated by German tanneries', Komunikacja osobista, 2012.
- [161] UE, rozporządzenie o produktach ubocznych pochodzenia zwierzęcego - Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1069/2009 z dnia 21 października 2009 r. określające przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi, i uchylające rozporządzenie (WE) nr 1774/2002, 2009.
- [162] DE, German Ordinance on the Limitation of Emissions of Highly Volatile Halogenated Hydrocarbons - Second BImSchV, 2010.
- [163] TEGEWA, 'Written contribution on fluorinated polymers', Komunikacja osobista, 2012.
- [164] Eurostat, Data on raw hides and skins import and leather export, 2012.

- [165] Niemcy, 'German tanneries survey on energy consumption', Komunikacja osobista, 2012.
- [166] Austria, 'Austrian tanneries survey on energy consumption', Komunikacja osobista, 2012.

## GLOSARIUSZ

Niniejszy glosariusz ma na celu ułatwienie zrozumienia informacji zawartych w dokumencie. Definicje terminów w niniejszym glosariuszu nie są obowiązującymi w prawie definicjami (nawet jeśli niektóre z nich pokrywają się z definicjami podanymi w prawodawstwie europejskim) – ich przeznaczeniem jest pomóc czytelnikowi w zrozumieniu niektórych kluczowych terminów w kontekście ich stosowania w konkretnej branży, której dotyczy niniejszy dokument.

Glosariusz podzielony jest na następujące części:

- I. Kody ISO państw
- II. Jednostki monetarne
- III. Prefiksy jednostek, separatory w liczbach i notacje
- IV. Jednostki i miary
- V. Pierwiastki chemiczne
- VI. Wzory chemiczne często stosowane w dokumencie
- VII. Skróty
- VIII. Pojęcia techniczne

### I. Kody ISO państw

Kod ISO	Państwo / Organizacja
UE	Unia Europejska
<b><i>Państwa członkowskie (*)</i></b>	
AT	Austria
DE	Niemcy
IT	Włochy
SE	Szwecja
UK	Zjednoczone Królestwo
<b><i>Państwa niebędące członkami</i></b>	
US	Stany Zjednoczone
(*) Kolejność protokolarzna państw członkowskich oparta jest na porządku alfabetycznym ich nazw geograficznych w języku oryginalnym (językach oryginalnych).	

## II. Jednostki monetarne

Kod <sup>(1)</sup>	Państwo/terytorium	Waluta
<b>Waluty państw członkowskich</b>		
EUR	Strefa euro <sup>(2)</sup>	euro
(1) Kody ISO 4217. (2) Obejmuje Austrię, Belgię, Cypr, Estonię, Finlandię, Francję, Grecję, Hiszpanię, Holandię, Irlandię, Luksemburg, Malte, Niemcy, Portugalię, Słowację, Słowenię i Włochy.		

## III. Prefiksy jednostek, separatory w liczbach i notacje

Liczby w niniejszym dokumencie zapisywane są przy użyciu znaku przecinka „,” jako separatora dziesiętnego i spacji jako separatora tysięcy.

Symbol ~ (około, w przybliżeniu) stosowany jest w celu oznaczenia przybliżenia.

Symbol Δ (delta) stosowany jest w celu oznaczenia różnicy.

W poniższej tabeli podano często stosowane prefiksy.

Symbol	Prefiks	$10^n$	Nazwa mnożnika	Mnożnik
Y	jotta	$10^{24}$	kwadrylion	1 000 000 000 000 000 000 000 000
Z	zetta	$10^{21}$	tryliard	1 000 000 000 000 000 000 000
E	eksa	$10^{18}$	trylion	1 000 000 000 000 000 000
P	peta	$10^{15}$	biliard	1 000 000 000 000 000
T	tera	$10^{12}$	bilion	1 000 000 000 000
G	giga	$10^9$	miliard	1 000 000 000
M	mega	$10^6$	milion	1 000 000
k	kilo	$10^3$	tysiąc	1000
h	hekto	$10^2$	sto	100
da	deka	$10^1$	dziesięć	10
----	-----	1	jeden	1
d	decy	$10^{-1}$	jedna dziesiąta	0,1
c	centy	$10^{-2}$	jedna setna	0,01
m	mili	$10^{-3}$	jedna tysięczna	0,001
μ	mikro	$10^{-6}$	jedna milionowa	0,000 001
n	nano	$10^{-9}$	jedna miliardowa	0,000 000 001
p	piko	$10^{-12}$	jedna bilionowa	0,000 000 000 001

f	femto	$10^{-15}$	jedna biliardowa	0,000 000 000 000 001
a	atto	$10^{-18}$	jedna trylionowa	0,000 000 000 000 000 001
z	zepto	$10^{-21}$	jedna tryliardowa	0,000 000 000 000 000 000 001
y	jokto	$10^{-24}$	jedna kwadrylionowa	0,000 000 000 000 000 000 000 001

#### IV. Jednostki i miary

Symbol jednostki	Nazwa jednostki (uwaga)	Miara (symbol)	Konwersja i uwagi
°C	stopień Celsjusza	temperatura (T) różnica temperatur ( $\Delta T$ )	
g	gram	masa	
GJ	gigadżul	energia	
h	godzina	czas	
J	dżul	energia	
K	kelwin	temperatura (T) różnica temperatur ( $\Delta T$ )	0 °C = 273,15 K
kg	kilogram	masa	
kJ	kilodżul	energia	
kPa	kilopaskal	ciśnienie	
kWh	kilowatogodzina	energia	1 kWh = 3600 kJ
l	litr	objętość	
m	metr	długość	
m <sup>2</sup>	metr kwadratowy	powierzchnia	
m <sup>3</sup>	metr sześcienny	objętość	
mg	miligram	masa	1 mg = $10^{-3}$ g
mm	milimetr		1 mm = $10^{-3}$ m
min	minuta		1 min = 60 s
Nm <sup>3</sup>	metr sześcienny normalny	objętość	przy 101,325 kPa, 273,15 K
Pa	paskal		1 Pa = 1 N/m <sup>2</sup>
ppm	części na milion	skład mieszanin	1 ppm = $10^{-6}$
s	sekunda	czas	
t	tona	masa	1 t = 1000 kg lub $10^6$ g
t/rok	tony rocznie	przepływ masy zużycie materiałów	
W	wat	moc	1 W = 1 J/s
rok	rok	czas	

## V. Pierwiastki chemiczne

Symbol	Nazwa	Symbol	Nazwa
Ag	Srebro	Mg	magnez
Al	glin	Mn	mangan
As	arsen	Mo	molibden
B	bor	N	azot
Br	brom	Na	sód
C	węgiel	Ni	nikiel
Ca	wapń	O	tlen
Cd	kadm	P	fosfor
Ce	cer	Pb	ołów
Cl	chlor	Pt	platyna
Co	kobalt	S	siarka
Cr	chrom	Sb	antymon
Cu	miedź	Si	krzem
F	fluor	Sn	cyna
Fe	żelazo	Ti	tytan
H	wodór	Zn	cynk
Hg	rtęć	Zr	cyrkon
K	potas		

## VI. Wzory chemiczne często stosowane w dokumencie

Wzór chemiczny	Nazwa (objaśnienie)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	dichlorometan lub chlorek metylenu
Cl <sup>-</sup>	chlor
CO <sub>2</sub>	dwutlenek węgla
Cr(OH)SO <sub>4</sub>	zasadowy siarczan chromu(III) (nr CAS 12336-95-7)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tlenek chromu(III)
HCl	kwas solny, kwas chlorowodorowy
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	nadtlenek wodoru
H <sub>2</sub> S	siarkowodór
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kwas siarkowy
MgO	tlenek magnezu
NaHS	wodorosiarczek sodu
NaOH	wodorotlenek sodu
Na <sub>2</sub> S	siarczek sodu
NH <sub>3</sub>	amoniak
NH <sub>4</sub> -N	azot amonowy (amoniak wyrażony jako N)
NO <sub>2</sub> -N	azotyny (wyrażone jako N)
NO <sub>3</sub> -N	azotany (wyrażone jako N)



S <sup>2-</sup>	siarczki
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	siarczany

## VII. Skróty

PUPZ	produkty uboczne pochodzenia zwierzęcego (rozporządzenie)
AOX	adsorbowalne związki chlorowcoorganiczne (X)
APE	etoksylowane alkilofenole
BAT	najlepsze dostępne techniki
BZT	biochemiczne zapotrzebowanie na tlen
BREF	dokument referencyjny BAT
CFC	chlorofluorowęglowodory
CMK	<i>p</i> -chloro- <i>m</i> -krezol
ChZT	chemiczne zapotrzebowanie na tlen
<b>COTANCE</b>	Europejska Konfederacja Producentów Skór i Odzieży Skórzanej (ang. <i>Confederation of National Associations of Tanners and Dressers of the European Community – the European Leather Association</i> )
DAF	flotacja rozpuszczonym powietrzem (ang. <i>dissolved air flotation</i> )
DDT	izomer stosowany jako pestycyd (pestycyd chloroorganiczny zakazany w większości państw europejskich) to: <i>p,p'</i> -DDT 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)etan
DG	dyrekcja generalna (Komisji Europejskiej)
DME	eter dimetylowy
DS	sucha masa
DSP	ftalany disodowe
EDDS	sole kwasu etylenodiaminodibursztynowego
EDTA	sole kwasu etylenodiaminotetraoctowego
ELV	dopuszczalna wielkość emisji
EOX	ekstrahowalne związki chlorowcoorganiczne
UE	Unia Europejska
HCH	heksachlorocykloheksan (pestycyd)
HVLP	technika niskociśnieniowa z dużą objętością (ang. <i>high volume low pressure</i> )
IPPC	zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola
IUE	International Union of Environment Commission (jedna z komisji IULTCS)
IULTCS	International Union of Leather Technologists and Chemists Societies
LTD	suszenie niskotemperaturowe (ang. <i>low-temperature drying</i> )
MBR	bioreaktor membranowy
MGDA	sole kwasu metyloglicynodioctowego
PC	państwa członkowskie (Unii Europejskiej)
MLSS	zawiesina substancji stałych w cieczy (ang. <i>mixed liquor suspended solids</i> )
N-tot	azot całkowity
NPE	etoksylowane nonylofenole
NTA	sole kwasu nitrylotrioctowego
OIT	<i>n</i> -oktyloizotiazolinon

OPP	o-fenylofenol
WWA	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
PCDD/F	polichlorowane dibenzodioxyny / polichlorowane dibenzofurany
PCP	pentachlorofenol
PFOS	sole kwasu perfluorooktanosulfonowego
PFOA	kwas perfluorooktanowy
pH	miara kwasowego lub zasadowego charakteru roztworu chemicznego, od 0 do 14
PTFE	politetrafluoroetylen
REACH	rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów
MŚP	małe i średnie przedsiębiorstwa
SS	materia zawieszona (ang. <i>suspended solids</i> )
TCMTB	tiocyjanometylo-tiobenzotiazol
TDS	całkowita zawartość rozpuszczonych substancji stałych (ang. <i>total dissolved solids</i> )
TKN	azot całkowity oznaczony metodą Kjeldahla
TOC	całkowity węgiel organiczny (ang. <i>total organic carbon</i> )
TS	całkowita zawartość substancji stałych (ang. <i>total solids</i> )
TGR	techniczna grupa robocza
UASB	proces anaerobowy z górnym przepływem osadu (ang. <i>upflow anaerobic sludge blanket</i> )
MOS	miejska oczyszczalnia ścieków
LZO	lotne związki organiczne

### VIII. Terminy techniczne

Adsorbowalne związki chlorowcoorganiczne (X)	całkowite stężenie w mg/l, wyrażone jako chlor, wszystkich związków chlorowców (z wyjątkiem fluoru) znajdujących się w próbce, które mogą ulec adsorpcji na węglu aktywnym.
Nowoczesna instalacja lub nowoczesny proces	instalacja, w której podjęto działania mające na celu zmniejszenie jej wpływu na środowisko, lub też proces w takiej instalacji.
Dojrzewanie	umożliwienie ukończenia garbowania lub natłuszczenia materiału skóry podczas planowanej przerwy w obróbce.
Skóra anilinowa	skóra, która została ufarbowana wyłącznie barwnikami anilinowymi, niemal lub całkowicie bez wykończenia, w celu uzyskania wyglądu „skóry naturalnej”.
Rozporządzenie w sprawie produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego	rozporządzenie (WE) nr 1069/2009 określające przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi, wdrożone rozporządzeniem (WE) nr 142/2011.

Zasadowy siarczan chromu	$\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ lub zasadowy siarczan chromu(III) (nr CAS 12336-95-7).
Wytrawianie	etap produkcji następujący po wapnowaniu, a przed piklowaniem. Celem wytrawiania jest oczyszczenie lica, zmniejszenie napęcznienia, enzymatyczna obróbka włókien i usunięcie produktów rozkładu białek.
Warsztat mokry/Warsztat wapnienia	część garbarni, w której skóry są poddawane procesom moczenia, wapnienia, mizdrowania i odwłaszania, w razie konieczności, przed procesem garbowania.
Biofiltr	skruber z wypełnieniem, w którym mikroorganizmy rozkładają substancje rozpuszczone w warstwie wody, zazwyczaj wypełniony wiórami.
Bydlęcy	pochodzący od wołów, krów, cieląt i bawołów lub ich dotyczący.
Poddawanie działaniu solanki	zaprawianie skór poprzez ich płukanie i moczenie w skoncentrowanym roztworze soli.
Szlifowanie	ścieranie powierzchni skóry. W przypadku szlifowania po stronie mizdry uzyskuje się w ten sposób zamsz. W przypadku szlifowania skóry po stronie lica uzyskuje się w ten sposób nubuk.
Produkt uboczny	przedmiot lub substancja spełniająca wymogi art. 5 dyrektywy 2008/98/WE lub jakiegokolwiek innej dyrektywy przyjętej w jej miejsce w przyszłości.
Skóra cielęca	skóra młodego niedojrzałego zwierzęcia z kategorii bydło, o wadze poniżej pewnej wartości.
Kolagen	podstawowe włókienkowe białko skóry właściwej, dzięki któremu po garbowaniu otrzymuje się skórę wyprawioną.
Nawilżanie	wprowadzanie kontrolowanych ilości wilgoci do wysuszonej skóry, nadając jej różne stopnie miękkości.
Tradycyjny zakład lub proces	zakład, w którym nie podjęto działań mających na celu zmniejszenie jego wpływu na środowisko, lub też proces przeprowadzany w takim zakładzie.
Skóra crust	skóra, którą wysuszono po garbowaniu, dogarbowaniu i barwieniu, bez stosowania dalszych procesów wykończeniowych.
Zaprawianie	zapobieganie rozkładowi skór od momentu oskórowania w rzeźni do rozpoczęcia procesów w warsztacie mokrym.
Odtłuszczanie	usuwanie jak największej ilości naturalnego tłuszczu ze skóry.
Odwapnianie	usuwanie wapna ze skór poddanych procesom w warsztacie mokrym przed garbowaniem.

Usuwanie wełny	oddzielanie wełny od owczej skóry.
Bęben	cyldryczny zamknięty pojemnik technologiczny wirujący wokół osi poziomej (zob. rys. 2.3.).
Farbowanie	nadawanie pożądanego koloru poprzez poddawanie działaniu naturalnego lub syntetycznego barwnika.
Wytłaczanie	odciśnięcie wzoru na powierzchni skóry przy pomocy wysokiej temperatury i ciśnienia.
Istniejąca instalacja, zakład lub pojemnik technologiczny	instalacja, zakład lub pojemnik technologiczny, które nie są nową instalacją, zakładem lub pojemnikiem technologicznym.
Natłuszczanie	wprowadzanie tłuszczu lub oleju do skóry w celu nadania jej elastyczności i nieprzemakalności.
Zakład obróbki skór	zakład, w którym skóry koźle i owcze poddaje się obróbce w celu uzyskania stanu piklowanego.
Wykańczanie	a) mechaniczne operacje wykończeniowe mające na celu poprawę wyglądu i miękkości skóry wyprawionej, np.: nawilżanie, międlenie, szlifowanie, wirowanie na sucho, polerowanie, spłaszczanie/wytłaczanie, b) nakładanie lub mocowanie do skóry wierzchniej warstwy.
Mizdrowanie	usuwanie podskórnej tkanki, tłuszczu i mięsa przylegającej do skóry w drodze mechanicznego działania bębna wyposażonego w tnące ostrza.
Odpady z mizdrowania	fragmenty tkanki podskórnej, tłuszczu i mięsa oddzielone od skóry podczas mizdrowania.
Kąpiel lub zalewa	woda, w której skóry zanurza się podczas ich obróbki.
Fogging	skłonność wyprawionej skóry do uwalniania skoncentrowanej lotnej materii. Ograniczenie tej właściwości jest istotne w przypadku skór stosowanych w motoryzacji.
Lico	może oznaczać: a) zewnętrzną lub pokrytą włosiem stronę skóry podzieloną na warstwy lub b) wzór widoczny na zewnętrznej powłoce skóry po usunięciu włosów lub wełny.
Skwarki	pozostałości w postaci stałej po obróbce lub ekstrakcji tłuszczu.
Mizdrowanie zielone (ang. „green fleshing”)	mizdrowanie wykonywane przed wapniowaniem i odwłaszaniem.

Trwałe ChZT	całkowite pozostałe ChZT, w tym obojętna, nieuzdatniana frakcja oraz ta część, która pozostaje poza możliwościami danego procesu.
Skóry z dużych zwierząt Kozioł	golizna z dużych zwierząt, na przykład bydła lub koni. drewniany lub plastikowy stojak, na którym układa się skóry, aby dojrzały po garbowaniu lub natłuszczaniu.
Pochyły robot	inna nazwa miksera.
Skóra wyprawiona	ogólna nazwa skóry z zachowaną, w dużej mierze nienaruszoną, pierwotną strukturą włóknistą, która została poddana obróbce, aby nie ulegała gniciu.
Skóra wapniowana	skóra otrzymana po usunięciu włosów, naskórka i tkanki podskórnej. Nazywa się tak skóry po wapniowaniu.
Mizdrowanie skór wapniowanych	mizdrowanie wykonywane po wapniowaniu i odwłaszaniu.
Wapniowanie	proces, który powoduje kontrolowaną alkaliczną hydrolizę kolagenu w celu usunięcia włosów lub wełny, naskórka i tkanki podskórnej, aby nadać skórze określoną elastyczność.
Garbowanie mineralne	proces garbowania, w którym jako garbniki stosuje się sole mineralne, na przykład sole chromowe (a czasami także sole aluminium lub sole cyrkonu).
Mikser	cylicydryczny pojemnik technologiczny otwarty z jednej strony i obracający się wokół pochylonej osi. Nazywany także pochylonym robotem. Przykładowy mikser pokazano na rys. 2.2.
Neutralizacja	doprowadzenie pH wygarbowanych skór do pH odpowiedniego dla procesów dogarbowania, farbowania i natłuszczania.
Nowa instalacja, zakład lub pojemnik technologiczny	instalacja, zakład lub pojemnik technologiczny wprowadzony na teren instalacji po publikacji wniosków dotyczących BAT.
Owoczy	dotyczący owiec lub pochodzący od owiec.
Odwłaszanie skóry wapnem	odwłaszanie skóry poprzez poddawanie mizdry działaniu pasty (pasta wapniowa). Pastę wapniową robi się z wody, wapna i siarczku sodu oraz czynnik zagęszczający.
Pył zawieszony (substancja zanieczyszczająca powietrze)	cząstki w stanie stałym lub ciekłym na tyle małe, że mogą unosić się w powietrzu. Jeśli nie podano wielkości frakcji, pył zawieszony obejmuje wszystkie cząstki o takiej wielkości, która umożliwia im unoszenie się w powietrzu.

Piklowana golizna	skóra po piklowaniu, którą można wystawić na sprzedaż w takim stanie.
Piklowanie	proces przeprowadzany po wytrawianiu, podczas którego skórę zanurza się w roztworze solanki i kwasów, aby uzyskać skórę o kwaśnym odczynie.
Szyb	otwarty zbiornik (często umieszczony w ziemi).
Spłaszczanie	spłaszczanie skóry przy pomocy wysokiej temperatury i ciśnienia.
Kwalifikowana próbka losowa	próbka złożona z co najmniej pięciu losowych próbek pobranych maksymalnym okresie dwóch godzin w odstępach nie krótszych niż dwie minuty, a następnie wymieszanych.
Skóra surowa	skóra w stanie, w jakim dostarcza się ją do garbarni lub też produkty wykonane z takiej skóry.
Skóra niewyprawiona	materiał ze skóry, która została oczyszczona i wysuszona, ale nie wygarbowana. Materiał taki może stanowić produkt uboczny z garbarni.
Dogarbowanie	poddawanie skóry, która została już mniej więcej w całości wygarbowana, drugiemu procesowi garbowania z zastosowaniem podobnych lub, częściej, innych garbników, aby otrzymać skórę wyprawioną o konkretnych właściwościach.
Płukanie w wodzie bieżącej	mycie w urządzeniu do obróbki za pomocą nieprzerwanego strumienia wody. Obecnie rzadko spotykane ze względu na konieczne duże zużycie wody.
Solenie	zaprawianie skór przy pomocy suchej soli (NaCl), w celu wysuszenia skór.
Wyżymanie	zmniejszanie zawartości wody w sposób mechaniczny, poprzez ściskanie skóry pomiędzy wałkami. W efekcie powstaje wyciek zawierający substancje zastosowane na poprzednim etapie obróbki.
Wygładzanie	mechaniczny proces wykończeniowy mający na celu wygładzenie powierzchni. Powoduje utratę pewnej ilości wody.
Obcinki	kawałki skóry otrzymane podczas wyrównywania grubości skóry przy pomocy bębna wyposażonego w tnące ostrza.
Moczenie	pierwszy proces w produkcji skóry wyprawionej, mający na celu ponowne nawodnienie i umycie skór.
Krótką kąpiel	kąpiel w ilości zalewy mniejszej (w zależności od masy skóry surowej lub skóry wyprawionej) niż ta stosowana w tradycyjnej obróbce. Istnieje dolna granica takiej ilości wody, ponieważ woda w trakcie obróbki pełni również

	<p>funkcję czynnika nawilżającego i chłodzącego skóry. W przypadku wirowania pojemników technologicznych z ograniczoną ilością wody wymagany jest silniejszy napęd, ponieważ wirująca masa rozkłada się nierówno. W przypadku mniejszej ilości wody, ogranicza się ilość każdej z odrzuconych nieprzereagowanych technologicznych substancji chemicznych. Zmniejsza się również ilość energii zużytej do podgrzania wody, ponieważ ilość takiej podgrzanej wody jest mniejsza.</p>
Skóra z małych zwierząt	golizna z małych zwierząt, takich jak cielęta, świnie czy owce.
Dwoina	strona warstwy skóry inna niż lico.
Dwojenie	poziome dwojenie skór wzdłuż dwoiny licowej, a w przypadku gdy skóra jest wystarczająco gruba, wzdłuż dwoiny mizdrowej. Dwojenie przeprowadza się za pomocą dwojarek taśmowych, które są wyposażone w taśmę tnącą. Skóry mogą być dwojone w stanie wapniowanym lub w stanie garbowanym.
Międlenie	zmiękczenie i rozciąganie skóry wyprawionej.
Łój	niejadalny lub „techniczny” tłuszcz.
Syntany	syntetyczne garbniki.
Garbowanie (etap obróbki)	stabilizowanie włókien kolagenowych garbnikami, aby skóra nie była podatna na gnicie i rozkład. Dla ścisłości ogólne znaczenie garbowania zastosowane wyłącznie przy określaniu zakresu BREF.
Garbarnia właściwa	część garbarni, w której prowadzone są procesy piklowania i garbowania.
Azot całkowity oznaczony metodą Kjeldahla	suma azotu obecnego w postaci azotu organicznego, amoniaku i związków amoniaku, mierzona za pomocą metody Kjeldahla.
Cyplowanie	odcinanie niektórych skrajnych części skóry, na przykład nóg, ogona, pyska, wymion itp. Proces ten przeprowadza się na ogół podczas sortowania, ale czasami także w trakcie innych etapów garbowania.
Skrawki	odpady z procesu cyplowania skór.
Skóra do tapicerowania	skóra wyprawiona wyprodukowana na potrzeby powlekania mebli lub foteli w samolotach lub pojazdach.
Oczyszczalnia ścieków komunalnych	zakład zgodnie z definicją zawartą w dyrektywie 91/271/EWG

Garbowanie roślinne	proces garbowania przeprowadzany przy pomocy garbników roślinnych wyługowanych z drewna, kory, liści, korzeni itp.
Drugie nawadnianie	ponowne nawadnianie
Skóra „wet blue”	skóra wapniowana i wygarbowana chromowo, przez co ma niebieski kolor, oraz w stanie mokrym. W takim stanie skóra może być przechowywana lub sprzedawana.
Skóra „wet white”	skóra wapniowana i wygarbowana garbnikami innymi niż chromowe, przez co ma kolor złamanej bieli, w stanie mokrym. W takim stanie skóra może być przechowywana lub sprzedawana przez ograniczony okres czasu.