

# Kožedělné odpady včera, dnes a zítra

Kolomazník Karel, Juan Carlos Beltrán Prieto

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky, Nad Stráněmi 4511, 760 05  
Zlín

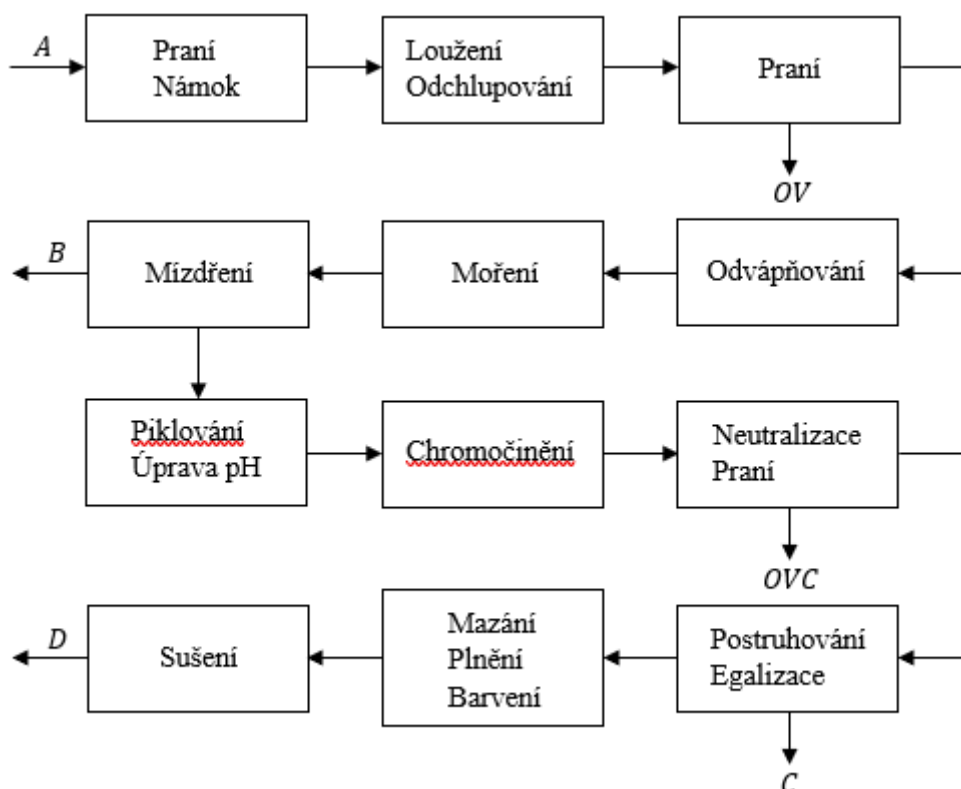
e-mail: kolomaznik@utb.cz

## Abstrakt:

Kvalifikace odpadů podle zdroje a podle složení. Srovnání způsobů zpracování chromočiněných odpadů, skládkování, spalování, karbonizace, pyrolýza, kyselá a alkalická hydrolyza, vliv enzymového katalyzátoru, loužící postupy, oxidační technologie. Aplikace produktů zpracovatelské technologie – zemědělství, stavebnictví, chemický průmysl, kosmetika, farmacie. Bezodpadová technologie.

## Úvod:

Kožedělný průmysl zahrnuje koželužský, obuvnický, galanterní a textilní průmysl. Tato prezentace se týká převážně průmyslu koželužského, který aplikací chemických, fyzikálně chemických a mechanických operací přeměňuje vedlejší produkt masného průmyslu na stabilizovanou useň.



A → konzervovaná kůže z jatek

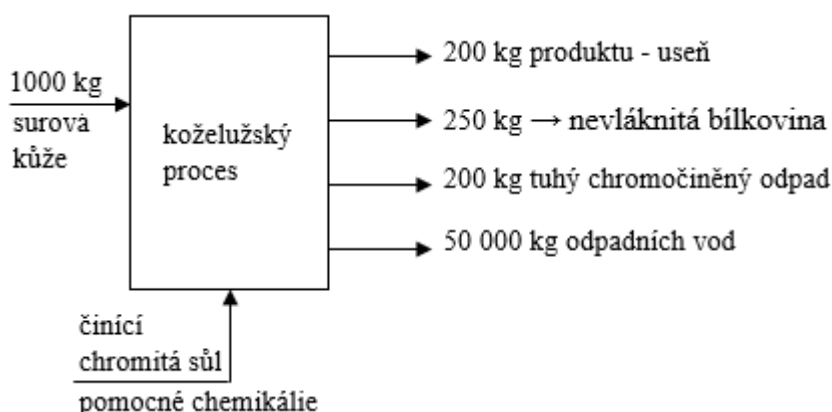
B → mázdra – nevláknitá bílkovina, tuk, vápenatá a sodíková mýdla

C → chromité postružiny (hoblíny, odřezky, prach)

D → stabilizovaná kůže → useň

Obr. 1

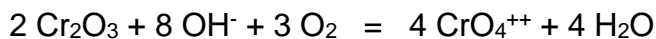
Ačkoliv kožedělný průmysl zpracovává odpady potravinářského průmyslu, je sám producent svých vlastních odpadů.



**Obr. 2**

Pouze 20 % vstupní suroviny se využije na finální produkt – stabilizovanou useň<sup>1,2,3</sup>. Více než 80 % usně je stabilizováno (činěno) komplexními sloučeninami (solemi) trojmocného chromu, který vytváří silné koordinační vazby s peptidickými skupinami (-CO-NH-) kolagenní bílkoviny. Z uvedené skutečnosti je hlavní aktivita koželužského výzkumu soustředěna na vyřešení chromočiněných odpadů jak tuhých, tak kapalných chromitých odpadních vod. Uvedené odpovídá relevanci, jednak udržení progresivního vývoje koželužské technologie při současném respektování ochrany životního prostředí a bezpečnosti práce (sustainable level).

Další důvod je spojen s ochranou zdraví uživatelů produktů kožedělného průmyslu. Ačkoliv relativně zdraví neškodné sloučeniny trojmocného chromu, mohou se tyto samovolně oxidovat na šestimocné sloučeniny, které jsou jedovaté a některé silně karcinogenní. Otázku spontánní oxidace trojmocného chromu na šestimocný řeší teorie fyzikální chemie. Samovolná oxidace je určena změnou volné reakční entalpie (Gibbs function) oxidace Cr<sup>III</sup> na Cr<sup>VI</sup>. Jestliže tato změna je negativní, pak samovolná oxidace, jak je ukázáno v tabulce č. I, je možná<sup>17</sup>. Stejný výpočet je prezentován v<sup>18</sup>.



in alkali medium and



in acid medium.

**DEAN, A., J.: Lange's Handbook of Chemistry 14<sup>th</sup>. Ed, Mc. Graw-Hill, INC, N. Y. [1992]**

**Tabulka I.**

Component	Gibbs Energies of Formation $\Delta G_f^\circ$ [kJ/mol <sup>-1</sup> ]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1053
OH <sup>-</sup>	-157.28
O <sub>2</sub>	0
CrO <sub>4</sub> <sup>++</sup>	-727.85
H <sub>2</sub> O	-228.61
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>++</sup>	-1301.2
H <sup>+</sup>	0

$$\Delta G_f^\circ = -4 \times 727.85 - 4 \times 228.61 - (-2 \times 1053 - 8 \times 157.28) = -461.6 \text{ kJ}$$

for alkali medium, and

$$\Delta G_f^\circ = -2 \times 1301.2 - (2 \times 1053 - 2 \times 228.61) = -39.18 \text{ kJ}$$

for acid medium.

Experimentálně samovolná oxidace Cr<sup>III</sup> na Cr<sup>VI</sup> je prokázána<sup>4,5,6,7,19,20</sup>. Jestliže obuvnická useň obsahuje šestimocný chrom, pak je velké nebezpečí, když použijeme takovou obuv, vystavujeme se sami možností dermatologického poškození kůže, které může rezultovat k onemocnění rakovinou. Z uvedeného důvodu je nutné mít chromočiněné odpady pod zvláštní kontrolou. Kožedělné odpady jsou trojího druhu:

- Chromočiněné odpady z koželužen.
- Manipulační odpady produkované obuvnickým, galanterním a textilním průmyslem.
- Použité chromočiněné usňové zboží.

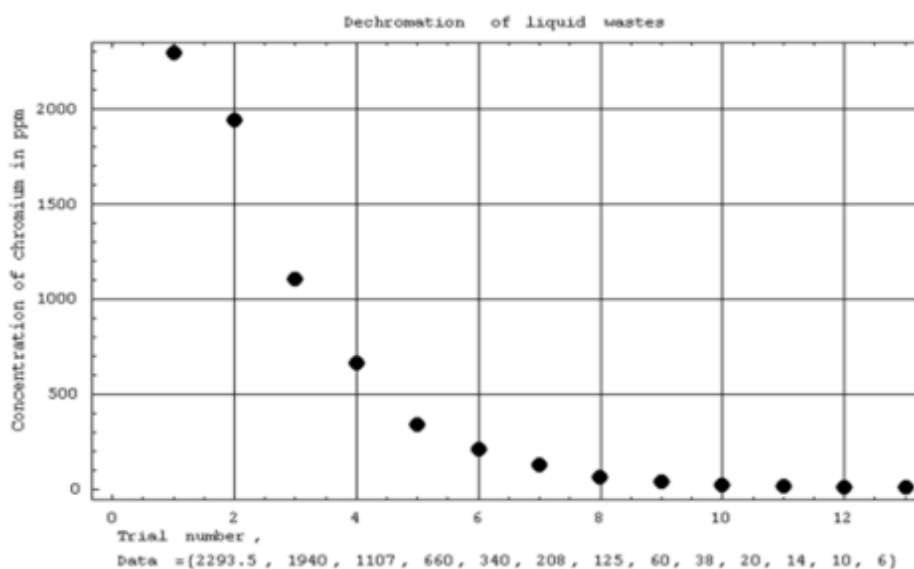
Nejjednodušší řešení pro chromočiněné odpady je jejich uskladnění na předem vybraných lokalitách. Sklárky však musí být zajištěny proti průsakům. Není-li tomu tak, deště, a zejména kyselá deště, mohou vyluhovat rozpustné soli trojmocného chromu. Tyto mohou migrovat do zdrojů vod určených pro pitné účely. Technologie výroby pitné vody zahrnuje její desinfekci, která se v současné době provádí aktivním kyslíkem. V průběhu desinfekce aktivním kyslíkem dojde k oxidaci trojmocného chromu na šestimocný. Pitná voda obsahuje vápenaté a hořečnaté ionty, které se mohou vázat na soli šestimocného chromu za vzniku příslušných hořečnato-vápenatých solí, které jsou vysokými karcinogeny<sup>8,9</sup>. Můžeme tedy uzavřít, že skládkování chromočiněných odpadů je nejméně vhodný způsob řešení<sup>4,5,6</sup>.

Jiná možnost spočívá ve využití spalovacího tepla, kolagenního proteinu, jehož obsah je kolem 80 %. Spalování však probíhá při vysoké teplotě a s přebytkem vzdušného kyslíku. Veškerý chrom je obsažen v popelu ve formě šestimocného mocenství, a proto je třeba zajistit dokonalou separaci popela od kouřových plynů. V současné době prováděný výzkum technologie karbonizace a pyrolýzy je velmi nadějný. Zvláště pyrolýza bez přístupu vzduchu produkuje relativně čistý oxid chromitý (chromitá zeleň) a pyrolyzní plyn. Zde je však nutné vyřešit transformaci nadějných experimentálních výsledků do provozní praxe. Daný přenos dat do

průmyslového měřítka je komplikován dosud nevyřešeným mechanismem, zejména vliv meziproductů chromu během karbonizačního případně pyrolyzního procesu.

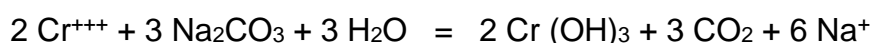
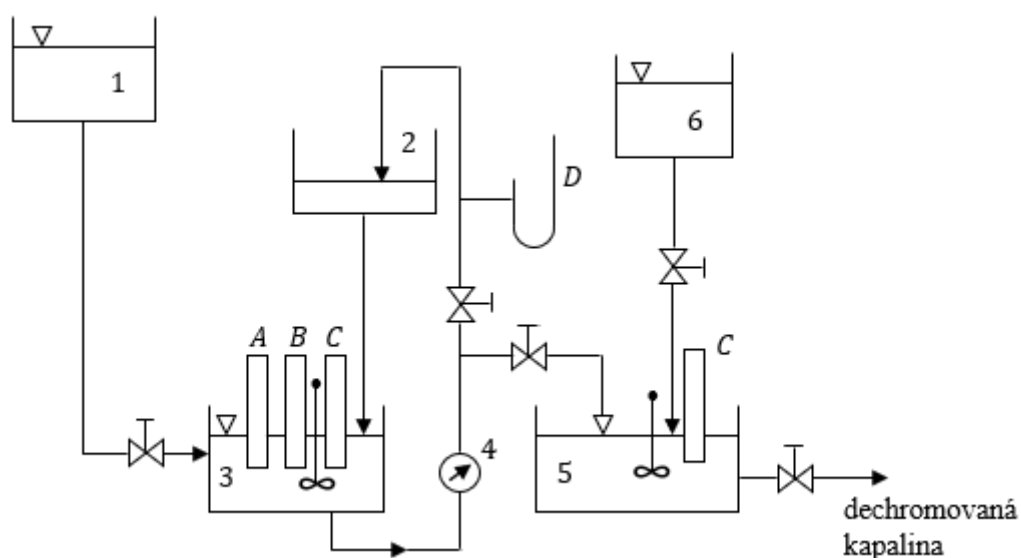
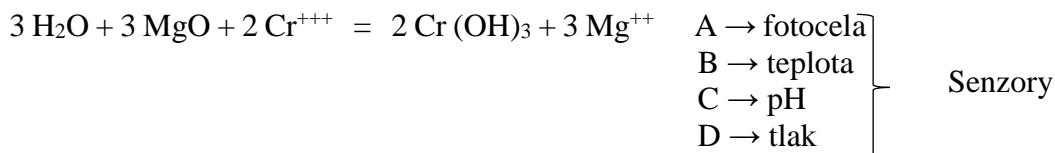
Jako poslední možnost zbývá chemická hydrolýza chromočiněných odpadů, která je možná v kyselém nebo alkalickém prostředí. Může být realizována za atmosférického tlaku nebo při vyšších tlacích a může být katalyzována, zejména v alkalickém prostředí proteolytickými enzymy. Podle konkrétních reakčních podmínek hydrolýzou dochází k separaci kolagenní bílkoviny od chromité substance. Alkalická hydrolýza převážně produkuje zředěný vodný roztok hydrolyzovaného kolagenu o koncentraci 5-10% (vztaženo na sušinu) a hydratovaný hydroxid chromitý. Kyselá hydrolýza naopak produkuje zředěný roztok komplexní soli trojmocného chromu a odchromovaný, v reakčních podmínkách nerozpustný, vysoce jakostní kolagen <sup>15</sup>. ČS-US Technologie.

Vzhledem k naší dlouhodobé a velmi úspěšné spolupráci s výzkumným centrem Ministerstva zemědělství federální vlády USA, jsme pro zpracování čistých chromitých odpadů zvolili alkalickou hydrolýzu katalyzovanou proteolytickým enzymem <sup>14</sup> DX-L (dodavatel NOVO NORDISK Denmark). Původní americkou technologii jsme modifikovali tím, že alkalické prostředí hydrolýzy, vytvořené anorganickými bázemi, jsme nahradili organickými bázemi <sup>13,14</sup>. Úspěšně jsme vyzkoušeli isopropylamin, cyklohexylamin, n-butylamin a di-butylaminy. Hlavní výhodou použití organických bází byla podstatná redukce popela v kolagenním hydrolyzátu a téměř 90% regenerace organických bází při vakuové protiproudé odparce při koncentraci zředěného vodného roztoku proteinového hydrolyzátu z původních 5% na 35% obsahu sušiny <sup>14</sup>. Vedle rozpustného kolagenního hydrolyzátu je druhým produktem nerozpustný hydratovaný hydroxid chromitý separovaný vakuovou filtrací obsahující oxid hořečnatý (ve formě jeho hydroxidu), který se používá jako promotor ke zvýšení katalytického účinku enzymu. Tuto skutečnost jsme využili k dechromaci odpadní vody obsahující cca 2000 ppm odpadní rozpustné chromité soli <sup>23</sup>.



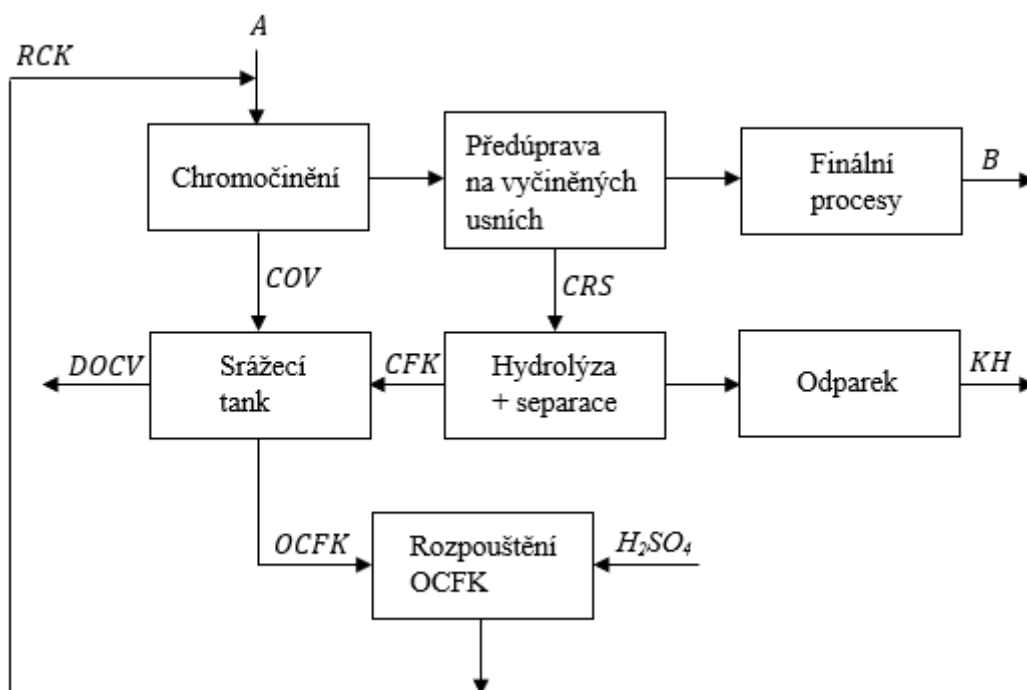
Obr. 3

Odpadní voda byla použita k promytí filtračního koláče, přičemž došlo k vysrážení kyselé chromité soli, která obohatila obsah chromu ve filtračním koláči. Filtračního koláč se použil pro výrobu regenerované činící kapaliny a dechromovaná odpadní voda, obsahující síran hořečnatý, má potenciální použití jako hořečnaté hnojivo. Další obrázek prezentuje uzavřený cyklus bezodpadové technologie <sup>24</sup>.



- 1 – zásobník roztoku vyčerpané činící soli**
- 2 – promývání**
- 3 – měřicí zásobník**
- 4 – odstředivé čerpadlo**
- 5 – srážecí tank**
- 6 – zásobník sody**

**Obr. 4: Uzavřený cyklus bezodpadové technologie**



- A** – čerstvý činící roztok chromité komplexní soli  
**RCK** – recyklovaná činící kapalina  
**B** – stabilizovaná useň  
**COV** – chromitá odpadní vyčerpaná kapalina  
**CRS** – chromité tuhé postružiny  
**DOCV** – dechromovaná odpadní voda  
**CFK** – separovaný chromitý kal – filtrační koláč  
**KH** – koncentrovaný kolagenní hydrolyzát  
**OCFK** – obohacený chromitý kal chromem izolovaným z COV

**Obr. 5: Uzavřený cyklus pro odpadní chrom.**

Uvedená technologie posloužila k vybudování průmyslové realizace zpracovatelského závodu s denní kapacitou (třísměnný provoz) 12 tun chromočiněných odpadů. Úspěšný vývoj zpracovatelské technologie je jen část úkolu. Další, a ve většině komplikovanější úkol, je nalezení izolovaných produktů, zejména v komerční aplikaci. V uvedeném smyslu se to podařilo v zemědělském průmyslu, kde se úspěšně testovalo použití kolagenního hydrolyzátu jako organické dusíkaté hnojivo s rezistenčním účinkem jako ochrana proti chorobám kulturních rostlin<sup>23</sup>. Byl proveden srovnávací test kolagenního hydrolyzátu s průmyslovým komerčně dostupným dusíkatým hnojivem, ve složení močovina a dusičnan amonný, kde hmotnostní poměr dusíků byl 1:1. Testovací plodinou byl salát. Hmotnosti půdního substrátu byly stejné a rovněž byla stejná hmotnost dusíku u všech testovacích a všech testovaných vzorků. Porovnávala se hmotnost konzumní části rostliny a obsah dusitanů. Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. II.

**Tabulka II.: Vegetační test**

N-hnojivo	Výtěžek [g] / testovací vzorek	Obsah nitrátu [ppm NO <sub>2</sub> ]
LOVODAN	187	519
EKO-N- Hydrolyzát	164	23
Nehnojeno	105	52

Vegetační testy prokázaly pozitivní vliv kolagenového hnojiva na růst a vývoj testované rostliny. Použitím hydrolyzátu jsme dostali srovnatelný výnos komerční části testované rostliny s průmyslovým hnojivem, ale se značně větší hodnotou jako vegetační jídlo ve srovnání s velmi nižším obsahem nitrátu. Další možnou zemědělskou aplikací, kterou jsme úspěšně testovali, se týkala pozitivního vlivu 20-40 % přídatku do polyvinyl-alkoholového secího pásku, nesoucího pevně fixovaná semena v optimální vzdálenosti. Tímto způsobem se nejen šetří případně drahá hybridní semena, ale je možné se vyhnout plení. Podstatně se zvýšila mechanická pevnost secího pásku, což je důležité při použití secího stroje, a zároveň vzhledem k hydrofilním vlastnostem proteinu se vytvořilo optimální mikroklima pro klíčení semen, nehledě také na to, že pomalu uvolňující se kolagenové dusíkaté hnojivo mělo příznivý vliv na růst specifické rostliny.

Věnovali jsme značnou část našeho úsilí aplikaci hydrolyzátu ve stavitelství. V tomto ohledu se nám podařilo rovnoměrně spojit drobné kousky odpadního polystyrenu s cementovou směsí a bylo možné vyrobit tepelně izolační betonové panely. Další testy cílily na následující potenciální pole aplikací:

- výroba lehčených betonových a sádrových panelů použitím stabilně vytvořené kolagenové pěny;
- ochrana povrchu, zejména oken, před znečištěním,
- usnadnění mletí cementových slínek,
- příznivý účinek hydrolyzátu na hydrataci sádry (prodlužuje optimální čas pro tuhnutí).

Příznivý účinek kolagenního hydrolyzátu byl orientačně prokázán jako urychlovač vulkanizace, barevný stabilizátor PVC bílých past, vázací přísada pro volný formaldehyd <sup>14</sup> v močovinoformaldehydové a fenolformaldehydové pryskyřici používané pro výrobu dřevotřískových panelů, kondenzací hydrolyzátu s chloridem kyseliny olejové vznikne šampon vhodný pro použití v případě citlivé pokožky <sup>21,22</sup> a konečně jako kapsulát při použití kolagenního hydrolyzátu s vysokou bloom hodnotou <sup>12</sup>.

## Literatura

- [1] Sundoretal., Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 10(2) 151-163 (2011)
- [2] Qzgunay, H., at all, Polish J. Environ. Stud. 16(6) 867-873 (2007)
- [3] Kolomaznik, K. at all, J. Biotechnol., 1315(2), 5263 (2008)
- [4] Rosu, L., at all, J. Clean. Prod. 177, 708-720 (2018)
- [5] Sandos, R.J. at all, Polym. Compos. 36(12), 2275-2281 (2014)
- [6] Babu, N.K.C., at all, J. Clean. Prod. 13(12) 1189-1195 (2005)
- [7] Fatima, N.N., at all, Chennai, India, 593-613 (2014)
- [8] Kolomaznik, K. at all, J. Hazard Mater. 160(2-3), 514-520 (2008)
- [9] Kirk, D., Encyclopedia of Chemical Technology 6,4<sup>th</sup> ed. 1992
- [10] Taylor, M., M., at all, US Patent 5, 094, 946 March 10, 1992
- [11] Taylor, M., M., at all, The Leather Manufacturer 108, 10, 1990
- [12] Taylor, M., M., at all, Journal of Americal Leather, Chemist Associate (JALCA) 85, 246, 1990
- [13] Kolomaznik, K. at all, CR Patent 280, 655, February 2, 1996
- [14] Kolomaznik, K. at all, JALCA, X V, No 2, 43-84, 2000
- [15] Li Wang, at all, Waste Management, 103, 276-84, 2020
- [16] Kolomaznik, K. at all, JALCA 100, 119-23, 2005
- [17] Kolomaznik, K. at all, Journal of Hazardous Materials, 160, 514-20 2008
- [18] Zhu, X., at all, Arab. J. Chem. <https://doi.org/10.1016/Barabjc.2017.12.006>.
- [19] Poisonous shoes part 1 (2017) Available from: <https://www.youtube.com/watch?v=pGUkgYyleWs>
- [20] Poisonous shoes part 2 (2017) Available from: <https://www.youtube.com/watch?v=pGUkgYyleWs>
- [21] Langmaier, F., Mládek, M., Kolomazník, K., Maly, A. Degradation of chromed leather waste hydrolysates for the production of surfactants. *Tenside, Surfactants, Detergents*, 2002, 39(2), 31-34.
- [22] Langmaier, F., Mládek, M., Kolomazník, K., Maly, A. Hydrolysates of chromed waste as raw materials for the production of surfactants. *Tenside, Surfactants, Detergents*, 2002, 39(1), 47-51.
- [23] Kocurek Pavel, Kolomazník Karel, Bařinová Michaela, Hendrych Jiří. Dechroming spent tanning liquor using filtration cake from enzymatic hydrolysis of chromium shavings. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, JALCA*, 2015, Vol. 99, č. 6, p. 288-292.
- [24] Kolomaznik, K. at all, JALCA,98, (12),487-490. 2003
- [25] Kučerová,M.,Smatanová,M.,Florian, M.: Zpráva – Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský ,Brno,2015.