

СКИБА М.Є.¹, ЩЕРБАТЮК Т.Г.²¹Хмельницький національний університет²Київський національний університет технологій та дизайну

ЗАСТОСУВАННЯ ОЗОНУ У ШКІРЯНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Мета. Узагальнити та систематизувати наведену в літературі інформацію стосовно застосування озонних технологій у виробництві натуральної шкіри, надаючи особливу увагу таким ключовим питанням як більш раціональне використання матеріальних ресурсів та зменшення шкідливих викидів у довкілля.

Методи. Аналіз науково-технічної літератури, синтез, порівняння, узагальнення та систематизація отриманих результатів.

Результати. На підставі аналізу та впорядкування наявної в науково-технічній літературі інформації встановлено, що озонні технології є одними з багатообіцяючих технологій, які дозволяють не тільки обробляти складні сполуки, присутні в промислових стоках шкіряних заводів, але й надавати необхідні властивості матеріалам, сприяючи тим самим більш раціональному використанню матеріальних ресурсів.

Наукова новизна. Вперше узагальнено та систематизовано інформацію про можливості озонних технологій у шкіряній промисловості з визначенням основних напрямів їх застосування для більш ефективного використання матеріальних ресурсів при дбайливому ставленні до навколишнього середовища.

Практична значимість. Результати вивчення доробку із застосування озонних технологій у шкіряному виробництві сприятимуть розширенню знань з удосконалення способів виготовлення натуральної шкіри, а також зменшення забруднення побутових та промислових стоків.

Ключові слова: озон; озонні технології; шкіряна промисловість; шкіра; хімічні матеріали; стічні води.

OZONE APPLICATION IN THE LEATHER INDUSTRY

SKYBA M.¹, SHCHERBATIUK T.²¹Khmelnyskyi National University, Ukraine²Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

Purpose. To generalize and systematize the information provided in the literature on the use of ozone technologies in the production of natural leather, paying special attention to such key issues as more rational use of material resources and reduction of harmful emissions into the environment.

Methodology. Analysis of scientific and technical literature, synthesis, comparison, generalization and systematization of the obtained results.

Results. Based on the analysis and organization of information available in the scientific and technical

literature, it has been established that ozone technology is one of the promising technologies that can not only treat complex compounds present in industrial tannery wastewater, but also impart the necessary properties to chemical and leather materials, thereby contributing to a more rational use of material resources.

Scientific novelty. *For the first time, information on the possibilities of ozone technologies in the leather industry has been generalized and systematized, with the main areas of their application identified for more efficient use of material resources while respecting the environment.*

Practical value. *The results of the study of developments in the use of ozone technologies in leather production will contribute to the expansion of knowledge on improving methods for the production of natural leather, as well as reducing the pollution of household and industrial wastewater.*

Key words: *ozone; ozone technologies; leather industry; leather; chemical materials; wastewater.*

Вступ. Озон широко застосовується в медицині, агропромисловому секторі та різних галузях промисловості, під час вирішення проблеми захисту навколишнього середовища та розроблення екологічно чистих технологій. Завдяки високій реакційній здатності та швидкому розкладанню він займає особливе місце серед традиційних окиснювачів. Не слід забувати й про те, що озон є потужним протимікробним агентом. Проведення озонування за незначної витрати реагенту, нормального тиску і температури, відсутності побічних продуктів, здатних забруднювати речовину, що окиснюється, сприяє спрощенню технологічних процесів, з одного боку, а з іншого – підвищенню їх ефективності [1-7].

Шкіряна промисловість належить до тих сфер економіки, діяльність яких пов'язана з переробкою дефіцитної сировини біогенного походження, великими витратами води та широкого асортименту хімічних матеріалів, утворенням величезної кількості відходів. Тому стабільний розвиток галузі можливий за умови більш ощадливого використання матеріально-сировинних ресурсів, підвищення конкурентоспроможності продукції та рівня екологізації виробництва. Важливим фактором при вирішенні цього завдання є обґрунтований вибір хімічних матеріалів і технологічних рішень. Незважаючи на наявність значної кількості публікацій, присвячених застосуванню озону в різних галузях, інформація про озонні технології у шкіряній промисловості доволі обмежена та не систематизована, що гальмує впровадження цього перспективного напрямку у дану галузь легкої індустрії.

Постановка завдання. З урахуванням викладеного, сформульована мета роботи –

узагальнити та систематизувати наведену в літературі інформацію стосовно застосування озонних технологій у виробництві натуральної шкіри, надаючи особливу увагу таким ключовим питанням як більш раціональне використання матеріальних ресурсів та зменшення шкідливих викидів у довкілля.

Огляд літератури і попередніх досліджень. У попередніх дослідженнях [7] на підставі огляду літератури за останні три роки встановлено переваги використання озонних технологій для рослинництва. Ці переваги полягають у тому, що дають змогу підвищити врожайність культурних рослин. Ефективність озонних технологій пояснюються, насамперед, фунгіцидними та бактерицидними властивостями озону, які уможливають поступове зменшення витрати фунгіцидів. Проте, озонні технології можуть застосовуватися і в інших виробничих сферах, наприклад, у шкіряній промисловості, яка у наш час особливо гостро відчуває нагальну потребу в інноваційних підходах, спрямованих на підвищення конкурентоспроможності готової продукції та покращення екологічної ситуації.

Виробництво натуральної шкіри потребує великої кількості води, що призводить до утворення значного обсягу рідких відходів, оскільки стічні води підприємств галузі скидаються безпосередньо у навколишнє середовище. Відкрите поховання неочищених стічних вод у природне середовище призводить до накопичення різних забруднюючих речовин: важких металів, дубителів, барвників, завислих неорганічних речовин, біоцидів, жирів та інших отрутохімікатів. Таким чином, це становить потенційну небезпеку для довкілля та здоров'я людини. Дослідження групи

індійських вчених [8] присвячено створенню поглибленого розуміння характеристик, стратегій обробки та нормативної бази для управління стічними водами у шкіряній промисловості. У роботі розглянуто різні традиційні фізико-хімічні технології (зрівняння, коагуляція та адсорбція), передові підходи (окиснення Фентона, озонування, кавітація), термодаталітична та біологічна обробка, доступні для очищення стічних вод, а також їх інтегративні підходи (рис.1).

У роботі [9] досліджено біологічне очищення стічних вод шкіряних заводів (етапи проведення відмочувально-зольних процесів, попереднього дублення, дублення та рідинного оздоблення) із застосуванням окиснювальної обробки озоном з наступним другим аеробним очищенням. Через надзвичайно мінливу якість неочищених стічних вод шкіряних заводів біологічну попередню обробку не вдалося стабілізувати постійно, а нітрифікація іноді пригнічувалася. Окиснювальна обробка помітно покращила аеробну біорозкладність тугоплавких органічних сполук і виявилася оптимальною в діапазоні питомої витрати озону близько 2 г ОЗ/г ГПК (гранічна потреба у кисні) як для періодичних експериментів, так і для умов безперервної експлуатації. Більш того, при подальшій аеробній деградації вдалося встановити повну нітрифікацію і повністю видалити аміак, що залишився. Підсумовуючи, можна констатувати, що комбіноване

окиснювально-біологічне очищення стоків після підготовчих і дубильних процесів виявилася ефективною, оскільки забезпечує дотримання заданих лімітів граничної потреби у кисні та аміаку при прямому скиданні цих спеціальних промислових стічних вод у річку.

Для зниження скидання забруднених промислових стоків на очисних спорудах передбачаються установки первинного та вторинного біологічного очищення. Як правило, це знижує органічне навантаження з точки зору біологічного споживання кисню (БСК), але не знижує шкідливе навантаження з точки зору неорганічних солей (загальна кількість твердих розчинених речовин) та кольору стічних вод. Для виключення забруднення підземних, поверхневих вод та водних джерел регулюючими органами прийнято суворі правила щодо впровадження нульового скидання рідини для промислових стічних вод – рекуперації води із стічних вод та повторного її використання. Безпосередньо вилучати воду із стічних вод вторинного очищення складно через невідповідність вимогам до подачі зворотного осмосу. Тому для задоволення цих вимог апробуються різноманітні методи третинної обробки. Так, іншою групою індійських вчених [10] вивчено можливість видалення кольору через залишкові барвники для обробки шкіри за допомогою озону. Також досліджено вплив рН та концентрації барвника на його

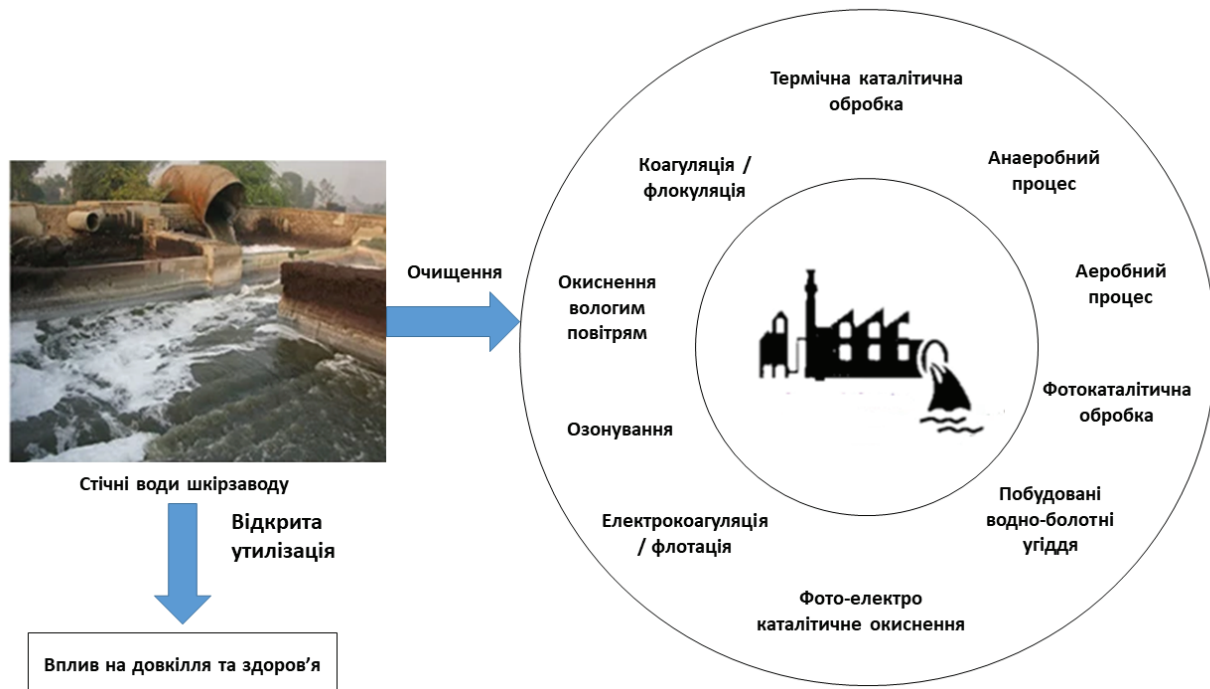


Рис. 1. *Стічні води шкіряного заводу: відкрита утилізація та очищення [8]*

знебарвлення. В результаті проведеної роботи встановлено, що максимальна ефективність знебарвлення до 97 % досягається при значеннях рН 4, 7, 9, 11 та концентрації барвника порядку 30, 65, 180 та 360 мг/л.

При дослідженні озонування, як екологічно чистого методу відбілювання [11], турецькими вченими було вивчено знебарвлення шкіряних виробів. Автори визначали вплив на ефект знебарвлення таких чинників як тривалість озонування (від 3 до 30 хвилин) та водопоглинання (від 0 до 100 %). З цією метою проводили вимірювання кольору та випробування міцності шкіри на розрив, визначаючи структурні зміни зразків за допомогою скануючого електронного мікроскопа та інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є після процесу озонування. Результати вимірювання кольору показали, що оптимальними параметрами для отримання максимального ефекту знебарвлення є 30 хвилин озонування та 60 % водопоглинання. На СЕМ-зображеннях озонованої шкіри було виявлено деякі деформації колагенових волокон, що призвело до невеликого зниження міцності шкіри на розрив. Проте, зниження значень цього показника знаходилось на статистично значимому рівні.

Наведений вище матеріал став підґрунтям для нового пошуку та систематизації інформації із застосування озонних технологій у шкіряному виробництві з тим, щоб набуті знання у подальшому можна було б використати для удосконалення технологій виробництва натуральної шкіри, посилення їх екологічного імперативу. При цьому також розглядалися дослідження із застосування озонних технологій й в інших галузях за умови транспортування одержаних результатів в шкіряне виробництво.

Результати досліджень й обговорення.

Застосування озонування для очищення стічних вод. Неочищені стічні води шкіряних підприємств містять складні органічні та неорганічні сполуки, що негативно впливає на природні поверхневі та підземні водні об'єкти. Це також впливає на флору та фауну екосистеми та збільшує ризик для здоров'я людини, викликаючи величезну потребу в ефективній системі очищення, яка могла б ефективно очищати стічні води шкіряних заводів відповідно до бажаних стандартів утилізації. Удосконалені процеси окиснення шляхом озонування стали однією з перспективних технологій, що дозволяють обробляти складні сполуки, присутні в промстоках шкіряних заводів [12].

Застосування озонування для очищення стічних вод після підготовчих процесів. Стічні води шкіряних підприємств, особливо відмочувально-зольного цеху, є дуже шкідливими для навколишнього середовища, оскільки вміщують ряд речовин, що є біологічно нерозчинними і токсичними для мешканців водойм. До таких, в першу чергу, відносяться продукти розчинення кератину волосу і епідермісу, шкіряний та вапняний шлам. У статті туніських вчених [13] описується застосування озону для обробки стічних вод після підготовчих процесів. Окиснення як сульфідів, так і органічних сполук досліджено та застосовано до висококонцентрованих лужних стоків. Озонування виявляється ефективним для повного окиснення сульфідів, присутніх у цих стічних водах. Дане дослідження показує, що для окиснення 1 г сульфїду необхідно 3,5 г озону. Ефективність впливу на ГПК лише обробки озоном оцінюється в 16 %, коли стічні води обробляються при вихідному рН (рН=12,9), а співвідношення біохімічної потреби в кисні до граничної потреби у кисні (БСК5 / ГПК) у стічних водах, озонованих протягом 2 годин, збільшується з 0,22 до 0,36, що вказує на те, що стічні води стають біорозкладними. Ефективність озонування залежить від рН. Суттєве зниження ГПК (55 %) досягається за оптимального рН=8. Додавання перекису водню як окиснювач підвищує ефективність озонної обробки. Видалення ГПК збільшується з 16 % при використанні лише озону до 64 % після 1 години озонування перекисом водню у кількості 8 мл на 1 л стічних вод флотаційного вапнування.

Утилізація осаду є однією з основних проблем, з якими стикається шкіряна промисловість Індії. Останніми роками особливу увагу приділяється мінімізації утворення осаду в процесі очищення стічних вод. На даний час кожен шкіряний завод країни витрачає близько 700-750 рупій за вивезення 1 т осаду на полігони, що охороняються. Анаеробне зброджування – один з варіантів отримання біогазу з первинного та вторинного мулу та зменшення обсягу осаду. Щоб зробити анаеробне зброджування ефективнішим, попередня обробка осаду перед анаеробним зброджуванням є останнім технологічним досягненням, що використовується для прискорення швидкості процесу гідролізу. Під час дослідження [14] оцінювали різні процеси попередньої обробки, такі як озонування, обробка ультразвуком, перекисом водню, лужна і лужна термічна обробка, що до збільшення потреби в розчинному

хімічному кисні окремо в первинному і вторинному осаді, що утворюється при очищенні стічних вод шкіряних заводів. З результатів, отриманих у ході дослідження, було зазначено, що збільшення розчинної граничної потреби в кисні (РГПК) при різних попередніх обробках відбувалося в наступному порядку: озонування > лужна термічна обробка > обробка ультразвуком > лужна обробка > перекис водню. Збільшення співвідношення РГПК та ГПК за рахунок попередньої обробки було ефективним для вторинного мулу, а не для первинного мулу.

У роботі [15] досліджували вплив технологічних параметрів (температура, тривалість, дозування сульфід натрію та карбонату кальцію) на ефективність видалення волосся з бичачої шкіри за допомогою нового зневолошуючого засобу у вигляді суспензії, виготовленої зі стічних вод нафтопереробного заводу «Мегох».

За аналогічних умов експлуатації та дозування хімікатів новий засіб показав більш високу ефективність (98,6 %), ніж традиційний, одержаний на водній основі (67,3 %), що вказує на швидшу кінетику видалення волосся новим засобом. Крім того, також спостерігалось прийнятне набухання (48 %) та відповідні механічні властивості голини. Така стратегія дозволить заощадити від 50 до 67 % токсичних хімікатів і 100 %

споживання води під час зневолошування (це еквівалентно 34 доларам США за 1 т шкіри), що призведе до нульових викидів з установки Мегох. Використання засобу на основі стічних вод протягом трьох послідовних запусків було пов'язано зі значним зниженням навантаження ГПК (55,6 кг/т шкіри) та БСК (11,6 кг/т шкіри). Зневолошуючі засоби на основі стічних вод та звичайної прісної води до та після видалення волосся обробляли озоном у помірних умовах. Результати Фур'є-спектроскопії показали, що високоякісна та недорога шкіра виграє від інтеграції установок очищення стічних вод обох галузей екологічно безпечним способом [15].

Застосування озонування для очищення стічних вод, що містять сполуки хрому, феноли і таніни. Ще одним небезпечним джерелом забруднення навколишнього середовища є фенольні сполуки, сполуки хрому та рослинні дубителі, що потрапляють у стічні води, головним чином після проведення дубильних та післядубильних процесів. Не виключенням є знаходження цих сполук і у міських стічних водах. У спільній праці вчених з Греції та Швейцарії [16] вивчено поведінку тривалентного хрому при озонуванні надочищеної води та стічних вод. Експериментально встановлено, що в ультрачистій воді, забуференій фосфатом, надлишок лише одного ОЗ був неефективним для окиснення Cr(III) (всього близько 10-

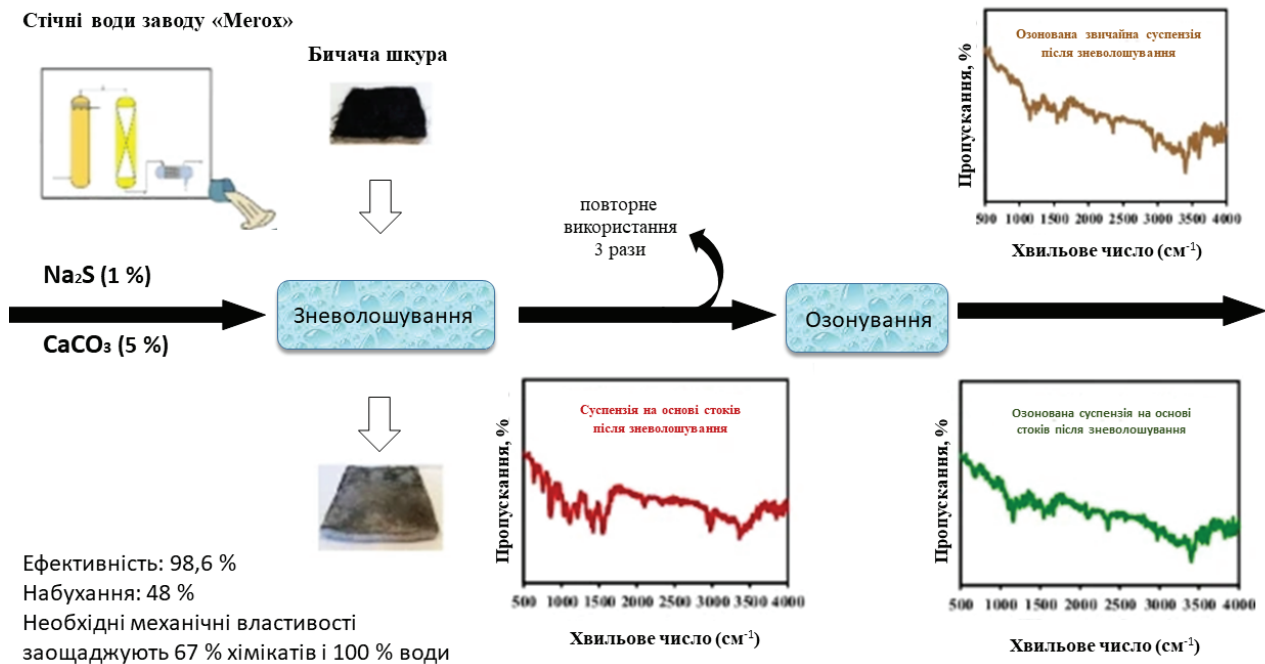


Рис. 2. Застосування стічних вод нафтопереробного заводу «Мегох» замість прісної води для зневолошування бичачої шкіри [15]

15 % від загального вмісту тривалентного хрому), тоді як в присутності вторинного окиснювача у вигляді радикалу OH майже весь тривалентний хром окиснювався до шестивалентного хрому. У стічних водах з додаванням Cr(III) лише близько 10-20 % Cr(III) окиснювалося певними дозами озону в діапазоні 0,15-1,5 г $\text{O}_3/\text{г}$ ГПК, хоча радикали O_3 і OH були доступні реакції. Утворення Cr(VI) контролювалося паралельно зі зменшенням викидів деяких поширених мікрозабруднювачів, які реагують з різними уявними константами швидкості другого порядку з озоном, що зменшуються у такій послідовності: карбамазепін >> бензотриазол > атразин > п-хлорбензойна кислота. Вміст карбамазепіну та бензотриазолу знижувався до > 80 % за конкретних доз 0,3 г $\text{O}_3/\text{г}$ ГПК та 0,8 г $\text{O}_3/\text{г}$ ГПК відповідно. Більш стійкі до дії озону атразин та п-хлорбензойна кислота вимагали певної дози озону (близько 1,25 г $\text{O}_3/\text{г}$ ГПК) для такого ж відносного зниження викидів. При цій конкретній дозі озону лише близько 20 % Cr(III) окиснювалось до Cr(VI) , тоді як лише 10 % Cr(III) окиснювалось до Cr(VI) за вищої температури. Реальна питома доза озону для посиленого очищення стічних вод від мікрозабруднювачів становила 0,5 г $\text{O}_3/\text{г}$ ГПК. Таким чином, для типових рівнів Cr(III) у міських стічних водах озонування стічних вод призводить до токсикологічно незначних концентрацій Cr(VI) .

Алкілфеноли та поліетоксилати алкілфенолів є достатньо новими небезпечними забруднювачами, зокрема, через них порушується робота ендокринної системи. Ці сполуки походять із споживчих товарів, таких як фарби та латексні фарби, клеї, чорнило, пестицидні склади, паперова промисловість, текстильна та шкіряна промисловість, хімікати для видобутку нафти, рідини для металообробки, засоби особистої гігієни, миючі засоби. Оскільки класичні методи очищення стічних вод не призначені для видалення алкілфенолів, ці сполуки забруднюють екосистеми. У роботі [17] автори розглянули три передові методи видалення алкілфенолів та їх похідних. По-перше, інноваційні полімери, такі як полімери циклодекстрину та полімери з молекулярними відбитками, дозволяють видаляти алкілфеноли зі стічних вод шляхом адсорбції. По-друге, біотехнології, такі, що передбачають використання мікрободоростей, біорозкладання на штучних водно-болотних угіддях та послідовне анаеробно-аеробне травлення. По-третє, передові процеси окиснення для розкладання неподатливих алкілфенолів, наприклад, поєднання озон-вуглець, електрохімічне

розкладання, фотокаталіз, поєднання персульфату, активованого нуль-валентним залізом, і каталітичного озонування. Один з найкращих результатів спостерігався у разі застосування останнього методу.

Розкладання фенолу у водному розчині досліджували [18] в інтегрованому процесі, що складається з системи $\text{O}_3/\text{Ca(OH)}_2$ й розробленого нещодавно мікробульбашкового газорідного реактора. Для встановлення ефективності озонування цього процесу вивчено вплив на розкладання та мінералізацію (видалення TOC) таких робочих параметрів, як дозування Ca(OH)_2 , тиск у реакторі, температура рідкої фази, початкова концентрація фенолу та концентрація озону на вході. Показано, що ефективність розкладання та видалення TOC збільшується з підвищенням концентрації озону на вході та дозування Ca(OH)_2 до 2 г/л, а також із зменшенням початкової концентрації фенолу. Оптимальне дозування Ca(OH)_2 має перевищувати розчинність Ca(OH)_2 у рідкій фазі. Тиск у реакторі і температура рідкої фази мало впливають на ефективність видалення TOC . Коли дозування Ca(OH)_2 перевищує 3 г/л, деградація та видалення TOC фенолу практично досягають 100 % за 30 та 55 хв відповідно. Механізм інтенсифікації озонування за допомогою Ca(OH)_2 досліджено шляхом аналізу речовин, що випали в осад. Механізм посиленої мінералізації Ca(OH)_2 фенольного розчину полягає в одночасному видаленні іонів CO_3^{2-} , як поглиначів радикалів OH , за рахунок присутності іонів Ca^{2+} . Таким чином, результати експерименту показали, що запропонований новий інтегрований процес є високоефективним процесом озонування для очищення стічних вод від стійких органічних речовин.

У шкіряному виробництві процес рослинного дублення здійснюється для виготовлення товстої шкіри, яка використовується для виготовлення взуття, валіз та гаманців. Стічні води після процесу рослинного дублення (VTW) містять дубильні речовини, які є поліфенольними та стійкими. Присутність танінів у стічних водах після VTW негативно впливає на аеробне очищення. Виходячи з цього, дослідження [19] було зосереджено на процесах окиснення Фентона (FO), озонуванні (OZ) та окисненні Фентона з подальшим озонуванням ($\text{FO}+\text{OZ}$), як попередню обробку для VTW . Оптимізоване співвідношення $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ГПК}$ для FO склало 1,25, а тривалість контакту при озонуванні було оптимізовано до 30 хвилин. Виявлено, що максимальне видалення дубильних речовин,

що спостерігається для кожної попередньої обробки, склало 49,5, 27 і 74,6 % для FO, OZ та FO+OZ відповідно. Для підтвердження розпаду танінів після кожної попередньої обробки проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження та електророзпилювальну іонізацію – мас-спектроскопічний аналіз. Після попередньої обробки зразки піддавали аеробній обробці, ефективність процесу оцінювали за показниками хімічної потреби в кисні та біохімічної потреби в кисні. Ефект попередньої обробки перед біологічною обробкою оцінювали за допомогою кінетики Monod. Кінетичні параметри та оцінка вартості кожної попередньої обробки були докладно пояснені в рукопису.

Зниження загрози забруднення стічних вод барвниками. Загроза забруднення барвниками останнім часом досягла неперевершеного аномального стану через їхнє масове споживання на низці підприємств, включаючи текстильну, шкіряну, косметичну, пластмасову та паперову промисловість. В огляді [20] основна увага приділяється інтеграції різних передових процесів окиснення (ППО), таких як Фентон, фотокаталіз та озонування, з біорозкладом для обробки текстильних азобарвників, які знайшли застосування і у шкіряній промисловості. Останнім часом дослідники вивчають таку інтеграцію з метою зниження витрат на обробку та підвищення ступеня мінералізації очищених стічних вод барвників. Авторами розглядаються основні механізми, вплив різних параметрів процесу, результати останніх робіт та майбутні напрямки досліджень. Усі три процеси незалежно один від одного продемонстрували значне зниження кольору на 54-100 %. Автономний процес озонування послідовно показав найбільш ефективне знебарвлення (88-100 %) у всіх розглянутих дослідженнях. Навпаки, всі три ППО незалежно один від одного забезпечували різне та неадекватне зниження ГПК у діапазоні 16-80 %. ППО після інтеграції з біорозкладом призвели до додаткового зниження (на 11-70%) рівнів ГПК та (на 16-80 %) рівнів ТОС. Крім того, інтеграція ППО з біорозкладом може значно знизити витрати на лікування. В огляді пропонуються подальші дослідницькі зусилля у напрямку секвенування хімічних та біологічних шляхів, щоб їхнє синергетичне використання призводило до повної детоксикації текстильних азобарвників у великих масштабах.

Видаленню шкідливих барвників шкіряної промисловості із стічних вод з використанням різних підходів, які передбачають озонування,

присвячена ще ціла низка робіт [21-25]. Всі вони спрямовані на підвищення індексу біорозкладності промислових стоків.

Застосування озонування у виготовленні замші. Одним із видів натуральної шкіри є замша, яку виготовляють зі шкур оленів, лосів, овець або телят великої рогатої худоби шляхом жирового дублення. Для цього шкіри просочують дегрою – окисненим жиром морських тварин у кілька етапів, поки вона не набуде м'якості, бархатистості, водонепроникності та пористості. Використовують замшу для виготовлення взуття, галантерейних виробів, одягу та з технічною метою (наприклад, для шліфування оптичного скла) [26]. Постійний попит на замшу відкриває нові можливості для бізнесу в шкіряній промисловості. Тривалий час окиснення, необхідний для шкіри жирового дублення, і традиційні методи обробки були серйозним обмеженням для масштабного виробництва замші, хоча її виробництво забезпечує більш високий прибуток порівняно зі звичайно обробленою шкірою. Виходячи з цього, у роботі [27] здійснено спробу озонування, як засобу прискореного окиснення. При цьому були задіяні два підходи, зокрема, докладно вивчено озонування олії та постозонування промащених шкір. Результати експерименту показали, що озонування оброблених озонованою олією шкір дозволяє у багато разів скоротити час виготовлення замші без будь-якого погіршення якості шкіри.

Висновки. За результатами аналізу науково-технічної літератури встановлено два основні напрями застосування озону у шкіряній промисловості, спрямовані на більш раціональне використання матеріальних ресурсів та покращення екологічного стану на підприємствах галузі:

1. Надання певних властивостей матеріалам;
2. Зменшення концентрації шкідливих речовин у промислових стоках.

Одержану інформацію планується використати у подальших дослідженнях.

Список літературних джерел

1. Emmanuel I. Epelle, Andrew Macfarlane, Michael Cusack, Anthony Burns, et al. (2023). Ozone application in different industries: A review of recent developments. *Chemical Engineering Journal*, 454(4), p. 140188. DOI. 10.1016/j.cej.2022.140188
2. Озон та озонування: Монографія / Чекман І. С., Сирова А. О., Макаров В. А., та ін. (2013). Х.: Цифрова друкарня No1, 144 с.
3. Benton Otieno, Seth Apollo, John Kabuba, et al. (2019). Ozonolysis Post-Treatment of Anaerobically Digested Distillery Wastewater Effluent. *and Engineering*, 41(6). pp. 551-561. DOI. 10.1080/01919512.2019.1593818
4. Qiushi Zhu, Wei Yao, Haibo Ye, et al. (2019). The Function of Surface Hydroxyl Groups of Incorporated Alumina on Catalytic Ozonation of Heavy Oil Produced Water. *Ozone: Science and Engineering*, 41(6), pp. 521-530. DOI. 10.1080/01919512.2019.1580561
5. F.J. Beltrán & A. Rey. (2018). Free Radical and Direct Ozone Reaction Competition to Remove Priority and Pharmaceutical Water Contaminants with Single and Hydrogen Peroxide Ozonation Systems. *Ozone: Science and Engineering*, 40(4), pp. 251-265. DOI.10.1080/01919512.2018.1431521
6. Jono Suhartono & Chedly Tizaoui. (2018). Ozone Cleaning of Fouled Poly(Vinylidene) Fluoride/Carbon Nanotube Membranes. *Ozone: Science and Engineering*, 40(1), pp. 64-75. DOI. 10.1080/01919512.2017.1345618
7. Щербатюк Тетяна, Андреева Ольга. (2023). Застосування озонних технологій у рослинництві. Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки, Том 1, №5(325), С. 258-262. DOI. 10.31891/2307-5732-2023-325-5-258-262
8. Nigam, M., Mishra, P., Kumar, P., et al. Comprehensive technological assessment for different treatment methods of leather tannery wastewater. (2023). *Environ Sci Pollut Res*, 30, pp. 124686-124703. DOI. 10.1007/s11356-022-21259-x
9. Jochimsen, J. C; Schenk, H; Jekel, M. R. (1997). Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater. *Water science and technology*, 36(2-3). pp. 209-216. DOI. 10.1016/S0273-1223(97)00389-2

References

1. Emmanuel I. Epelle, Andrew Macfarlane, Michael Cusack, Anthony Burns, et al. (2023). Ozone application in different industries: A review of recent developments. *Chemical Engineering Journal*, 454(4), p. 140188. DOI. 10.1016/j.cej.2022.140188
2. Ozon ta ozonuvannia: Monohrafiia / Chekman I. S., Syrova A. O., Makarov V. A., ta in. (2013). Kh.: Tsyfrova drukarnia No1, 144 s.
3. Benton Otieno, Seth Apollo, John Kabuba, et al. (2019). Ozonolysis Post-Treatment of Anaerobically Digested Distillery Wastewater Effluent. *and Engineering*, 41(6). pp. 551-561. DOI. 10.1080/01919512.2019.1593818
4. Qiushi Zhu, Wei Yao, Haibo Ye, et al. (2019). The Function of Surface Hydroxyl Groups of Incorporated Alumina on Catalytic Ozonation of Heavy Oil Produced Water. *Ozone: Science and Engineering*, 41(6), pp. 521-530. DOI. 10.1080/01919512.2019.1580561
5. F. J. Beltrán & A. Rey. (2018). Free Radical and Direct Ozone Reaction Competition to Remove Priority and Pharmaceutical Water Contaminants with Single and Hydrogen Peroxide Ozonation Systems. *Ozone: Science and Engineering*, 40(4), pp. 251-265. DOI.10.1080/01919512.2018.1431521
6. Jono Suhartono & Chedly Tizaoui. (2018). Ozone Cleaning of Fouled Poly (Vinylidene) Fluoride/Carbon Nanotube Membranes. *Ozone: Science and Engineering*, 40(1), pp. 64-75. DOI. 10.1080/01919512.2017.1345618
7. Shcherbatiuk Tetiana, Andreieva Olha. (2023). Zastosuvannia ozonnykh tekhnolohii u roslynnytstvi. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Tekhnichni nauky*, Tom 1, №5(325), S. 258-262. DOI. 10.31891/2307-5732-2023-325-5-258-262
8. Nigam, M., Mishra, P., Kumar, P., et al. Comprehensive technological assessment for different treatment methods of leather tannery wastewater. (2023). *Environ Sci Pollut Res*, 30, pp. 124686-124703. DOI. 10.1007/s11356-022-21259-x
9. Jochimsen, J. C; Schenk, H; Jekel, M. R. (1997). Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater. *Water science and technology*, 36(2-3). pp. 209-216. DOI. 10.1016/S0273-1223(97)00389-2

10. S.V. Srinivasan, T. Rema, K. Chitra, et al. (2009). Decolourisation of leather dye by ozonation. *Desalination*, 235(1-3), pp. 88-92. DOI:10.1016/j.desal.2007.07.032
11. Ersin Onem, Ali Yorgancioglu, Gamze Namirti, Seher Perincek. (2017). Ozonation as an Environmentally Friendly Method to Decolorize the Leather Products. *Ozone: Science and Engineering*, 39(6), pp. 454-461. DOI:10.1080/01919512.2017.1322487
12. Sneha A. Korpe, Vividha Landge, Vikas S. Hakke, et al. (2022). Advanced oxidation processes for tannery industry wastewater treatment. *Novel Approaches Towards Wastewater Treatment and Resource Recovery Technologies*. Chapter 14/ ed. by Arvind Mungray, Alka Mungray, Shriram Sonawane, Shirish Sonawane, Copyright © 2022 Elsevier Inc., pp. 253-276. DOI. 10.1016/B978-0-323-90627-2.00002-2
13. Jalel Bouzid, Walid Aydi, Mohamed Ksibi, and Boubaker Eleuch. (2007). Use of Ozonation Process for the Oxidation of Liming Float Wastewater Stream. *Environmental engineering science*, 25(8). pp. 1139-1147. DOI. 10.1089/ees.2007.0069
14. Kameswari, K. Sri Bala; Kalyanaraman, Chitra; Thanasekaran, K. (2014). Evaluation of various pre-treatment processes on tannery sludge for enhancement of soluble chemical oxygen demand. *Clean technologies and environmental policy*, 16(2), pp. 369-376. DOI:10.1007/s10098-013-0632-4
15. Tavoosi, Y., Behin, J. (2022). Unhairing of bovine hide using wastewater from Merox unit of oil refinery: techno-environmental aspect. *Environmental science and pollution research international*, 29, pp. 28180-28193. DOI. 10.1007/s11356-021-18440-z
16. Katsoyiannis, I. A., Gachet, C., & von Gunten, U. (2018). Fate of Cr (III) during Ozonation of Secondary Municipal Wastewater Effluent. *Ozone: Science & Engineering*, 40(6). pp. 441-447. DOI:10.1080/01919512.2018.1481362
17. Crini, G., Cosentino, C., Bradu, C. et al. (2022). Innovative technologies to remove alkylphenols from wastewater: a review. *Environmental chemistry letters*, 20. pp. 2597-2628. DOI:10.1007/s10311-022-01438-5
18. Cheng, W., Quan, X., Li, R., et el. (2017). Ozonation of Phenol-Containing Wastewater Using O₃/Ca(OH)₂ System in a Micro Bubble Gas-Liquid Reactor. *Ozone: Science & Engineering*, 40(3). 173-182. DOI.
10. S. V. Srinivasan, T. Rema, K. Chitra, et al. (2009). Decolourisation of leather dye by ozonation. *Desalination*, 235(1-3), pp. 88-92. DOI:10.1016/j.desal.2007.07.032
11. Ersin Onem, Ali Yorgancioglu, Gamze Namirti, Seher Perincek. (2017). Ozonation as an Environmentally Friendly Method to Decolorize the Leather Products. *Ozone: Science and Engineering*, 39(6), pp. 454-461. DOI:10.1080/01919512.2017.1322487
12. Sneha A. Korpe, Vividha Landge, Vikas S. Hakke, et al. (2022). Advanced oxidation processes for tannery industry wastewater treatment. *Novel Approaches Towards Wastewater Treatment and Resource Recovery Technologies*. Chapter 14/ ed. by Arvind Mungray, Alka Mungray, Shriram Sonawane, Shirish Sonawane, Copyright © 2022 Elsevier Inc., pp. 253-276. DOI. 10.1016/B978-0-323-90627-2.00002-2
13. Jalel Bouzid, Walid Aydi, Mohamed Ksibi, and Boubaker Eleuch. (2007). Use of Ozonation Process for the Oxidation of Liming Float Wastewater Stream. *Environmental engineering science*, 25(8). pp. 1139-1147. DOI. 10.1089/ees.2007.0069
14. Kameswari, K. Sri Bala; Kalyanaraman, Chitra; Thanasekaran, K. (2014). Evaluation of various pre-treatment processes on tannery sludge for enhancement of soluble chemical oxygen demand. *Clean technologies and environmental policy*, 16(2), pp. 369-376. DOI:10.1007/s10098-013-0632-4
15. Tavoosi, Y., Behin, J. (2022). Unhairing of bovine hide using wastewater from Merox unit of oil refinery: techno-environmental aspect. *Environmental science and pollution research international*, 29, pp. 28180-28193. DOI. 10.1007/s11356-021-18440-z
16. Katsoyiannis, I. A., Gachet, C., & von Gunten, U. (2018). Fate of Cr (III) during Ozonation of Secondary Municipal Wastewater Effluent. *Ozone: Science & Engineering*, 40(6). pp. 441-447. DOI:10.1080/01919512.2018.1481362
17. Crini, G., Cosentino, C., Bradu, C. et al. (2022). Innovative technologies to remove alkylphenols from wastewater: a review. *Environmental chemistry letters*, 20. pp. 2597-2628. DOI:10.1007/s10311-022-01438-5
18. Cheng, W., Quan, X., Li, R., et el. (2017). Ozonation of Phenol-Containing Wastewater Using O₃/Ca(OH)₂ System in a Micro Bubble Gas-Liquid Reactor. *Ozone: Science & Engineering*, 40(3). pp. 173-182. DOI.

10.1080/01919512.2017.1399791

19. Balakrishnan, Abirami; Kanchinadham, Sri Bala Kameswari; Kalyanaraman, Chitra. (2020). Studies on the effect of pre-treatment of vegetable tanning process wastewater prior to biological treatment. *Journal of environmental chemical engineering*, 8(4). p. 104020. DOI. 10.1016/j.jece.2020.104020

20. Chaturvedi, Anuj; Rai, Birendra Nath; Singh, Ram Saran. (2021). A comprehensive review on the integration of advanced oxidation processes with biodegradation for the treatment of textile wastewater containing azo dyes. *Chemical Engineering*, 6. pp. 617-639. DOI.10.1515/revce-2020-0010

21. Kannaujiya, Manish Chandra; Kumar, Ramesh; Mandal, Tamal. (2021). Experimental investigations of hazardous leather industry dye (Acid Yellow 2GL) removal from simulated wastewater using a promising integrated approach. *Process safety and environmental protection*, 155. pp. 444-454. DOI. 10.1016/j.psep.2021.09.040

22. Hassaan, Mohamed A.; El Nemr, Ahmed; Madkour, Fedekar F. (2021). Advanced oxidation of acid yellow 11 dye; detoxification and degradation mechanism. *Toxin reviews*, 40(4). pp. 1472-1480. DOI.10.1080/15569543.2020.1736098

23. Mahdizadeh, Hakimeh; Nasiri, Alireza; Gharaghani, Majid Amiri. (2020). Hybrid UV/COP advanced oxidation process using ZnO as a catalyst immobilized on a stone surface for degradation of acid red 18 dye. *Methods X*. pp. 1011-1018. DOI. 10.1016/j.mex.2020.101118

24. Preethi, V., Parama Kalyani, K.S., Iyappan, K. (2009). Ozonation of tannery effluent for removal of COD and color. *Journal of hazardous materials*, 166(1). pp. 150-154. DOI. 10.1016/j.jhazmat.2008.11.035

25. Bonfante de Carvalho, Cassandra; Espina de Franco, Marcela; Souza, Fernanda Siqueira. (2018). Degradation of Acid Black 210 by advanced oxidative processes: O₃ and O₃/UV. *Ozone: science & engineering*, 40(5). pp. 372-376. DOI. 10.1080/01919512.2018.1435258

26. Замша <https://uk.wikipedia.org/wiki/Замша>

27. Sundar, V. J., Muralidharan, C., & Sadulla, S. (2007). Ozonation – An Emerging Inevitable Option for Chamois Making. *Ozone: Science & Engineering*, 29(5). pp. 405-409. DOI. 10.1080/01919510701573434

10.1080/01919512.2017.1399791

19. Balakrishnan, Abirami; Kanchinadham, Sri Bala Kameswari; Kalyanaraman, Chitra. (2020). Studies on the effect of pre-treatment of vegetable tanning process wastewater prior to biological treatment. *Journal of environmental chemical engineering*, 8(4). p. 104020. DOI. 10.1016/j.jece.2020.104020

20. Chaturvedi, Anuj; Rai, Birendra Nath; Singh, Ram Saran. (2021). A comprehensive review on the integration of advanced oxidation processes with biodegradation for the treatment of textile wastewater containing azo dyes. *Chemical Engineering*, 6. pp. 617-639. DOI.10.1515/revce-2020-0010

21. Kannaujiya, Manish Chandra; Kumar, Ramesh; Mandal, Tamal. (2021). Experimental investigations of hazardous leather industry dye (Acid Yellow 2GL) removal from simulated wastewater using a promising integrated approach. *Process safety and environmental protection*, 155. pp. 444-454. DOI. 10.1016/j.psep.2021.09.040

22. Hassaan, Mohamed A.; El Nemr, Ahmed; Madkour, Fedekar F. (2021). Advanced oxidation of acid yellow 11 dye; detoxification and degradation mechanism. *Toxin reviews*, 40(4). pp. 1472-1480.

23. Mahdizadeh, Hakimeh; Nasiri, Alireza; Gharaghani, Majid Amiri. (2020). Hybrid UV/COP advanced oxidation process using ZnO as a catalyst immobilized on a stone surface for degradation of acid red 18 dye. *Methods X*. pp. 1011-1018. DOI. 10.1016/j.mex.2020.101118

24. Preethi, V., Parama Kalyani, K.S., Iyappan, K. (2009). Ozonation of tannery effluent for removal of COD and color. *Journal of hazardous materials*, 166(1). pp. 150-154. DOI. 10.1016/j.jhazmat.2008.11.035

25. Bonfante de Carvalho, Cassandra; Espina de Franco, Marcela; Souza, Fernanda Siqueira. (2018). Degradation of Acid Black 210 by advanced oxidative processes: O₃ and O₃/UV. *Ozone: science & engineering*, 40(5). pp. 372-376. DOI. 10.1080/01919512.2018.1435258

26. Zamsha <https://uk.wikipedia.org/wiki/Zamsha>

27. Sundar, V. J., Muralidharan, C., & Sadulla, S. (2007). Ozonation – An Emerging Inevitable Option for Chamois Making. *Ozone: Science & Engineering*, 29(5). pp. 405-409. DOI. 10.1080/01919510701573434