

УДК 675:502

СКИБА М. Є.

Хмельницький національний університет, Україна

ЧИСТІ ТЕХНОЛОГІЇ У ШКІРЯНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Мета. Узагальнити та систематизувати наведену у науково-технічній літературі інформацію про застосування у виробництві натуральної шкіри чистих технологій, які не чинять або зменшують постійний негативний вплив на навколишнє середовище.

Методика. Для забезпечення систематичного підходу до отримання, аналізу та інтерпретації результатів використано методи дослідження, аналізу, узгодження, узагальнення та систематизації.

Результати. На підставі аналізу науково-технічної літератури за останні роки розкрито сутність та значущість ресурсозберігаючих та екологічно орієнтованих технологій для сталого розвитку галузі. Сучасне виробництво натуральної шкіри передбачає перероблення природної сировини з використанням значної кількості води, електроенергії та хімічних матеріалів. Останнє спричиняє утворення великого обсягу твердих відходів, значного забруднення промислових стоків і примушує активно шукати шляхи зниження негативного впливу виробничої діяльності підприємств галузі на довкілля. Аналіз літератури відображає зростання досліджень та розробок у цьому напрямку з наголосом на стійку хімію як основу створення чистих технологій та сталого розвитку галузі. Необхідність економії природних ресурсів розширює застосування натуральних і наноматеріалів на різних етапах шкіряного виробництва. На особливу увагу заслуговує створення ферментних препаратів, впровадження яких дозволить зменшити використання або повністю виключити низку екологічно небезпечних матеріалів і позитивно впливатиме на екологічний стан як на самих підприємствах, так і навколо них. Пропонуються більш ефективні технології оброблення шкіри на різних етапах технологічного циклу, інноваційні способи очищення стічних вод, більш ефективні прийоми перероблення відходів. Ідеальним підходом до наближення галузі до внутрішньої кругової (циркулярної) економіки є використання відходів власного виробництва для оброблення шкіри.

Наукова новизна. Узагальнено та систематизовано інформацію щодо підходів до застосування на всіх етапах виробництва натуральної шкіри – від сировини у вигляді шкірного покриву тварин до готової продукції широкого асортименту – чистих технологій, спрямованих на дотримання принципів ресурсозбереження та зниження шкідливого екологічного навантаження на навколишнє середовище як на окремому підприємстві, так і у галузі в цілому.

Практична значимість. Результати вивчення та впорядкування теоретичних і практичних досягнень у шкіряному виробництві чистих технологій сприятимуть не лише розширенню знань про вдосконалення способів виготовлення натуральної шкіри у напрямку зменшення забруднення навколишнього середовища внаслідок виробничої діяльності галузевих підприємств, а й просуванню науково-технічного і технологічного розвитку галузі на більш високий рівень, а саме створення кругових (циркулярних) технологій.

Ключові слова: шкіряне виробництво; чисті технології; сировина; шкіра; хімічні матеріали; стічні води; відходи; навколишнє середовище.

Вступ. Під чистими технологіями маються на увазі такі технології, які в своєму процесі не мають або зменшують постійний негативний вплив на довкілля. Цей тип технологій сприяє збереженню навколишнього середовища. Головною причиною існування чистих технологій є не що інше, як переломлення ситуації з дисбалансом навколишнього середовища у всьому світі, яка впливає на всіх нас [1].

Постійне зростання тиску з боку ринкових сил та глобальних інститутів примушує шкіряну промисловість активно шукати рішення для зменшення свого впливу на навколишнє середовище. Це обумовлює зростання досліджень та розробок з особливим акцентом на стійку хімію як основу для створення більш відповідальної та перспективної галузі [2].

Шкіряна промисловість має значний економічний вплив; однак, вона страждає через забруднення навколишнього середовища відходами виробництва, що утворюються під час

оброблення шкіри. Процеси дублення роблять значний внесок у хімічну потребу в кисні (ХПК), загальну кількість розчинених твердих речовин, хлоридів, сульфатів і важких металів. Хімічні речовини, що скидаються у водні системи, зрештою потрапляють у сильно забруднені відкладення та засолюють річки. Така ситуація виявляє нагальну потребу у більш екологічних технологіях. На думку [3], основні категорії технічних методів можна поділити на дві групи: 1. Впровадження технологій, спрямованих на зниження забруднення стічних вод, уникнення використання шкідливих хімічних речовин та утворення твердих відходів, які можна використовувати як побічні продукти. 2. Очищення стічних вод та переробка твердих відходів екологічно безпечним способом. Оскільки обидві групи запобігають негативному впливу шкіряного виробництва на довкілля, їх поєднання визнано суттєвим. Слід зазначити, що всі технології мають бути збалансованими з численними перевагами очищення довкілля від забруднення, підвищенням продуктивності праці, сталої якості матеріалів. Використовуючи найкращі доступні технології та оптимізовані системи, шкіряна промисловість може розвиватися як екологічно чиста галузь.

Постановка завдання. Шкіряне виробництво – історична галузь, яка й досі має економічний вплив на весь світ. Виготовлення шкіри здійснюється шляхом послідовного виконання складних фізико-хімічних і механічних етапів з використанням великої кількості енергії, води, хімікатів та утворенням значної кількості відходів. Дослідження зі створення чистішої шкіряної промисловості проводились протягом кількох десятиліть, це призвело до поліпшення практики, економії енергії та води, більш ефективного очищення стічних вод. Проте, великою проблемою залишається управління твердими відходами. Не менш важливим питанням на сьогоднішній день є використання сполук хрому під час дублення. Існують альтернативи хромовому дубленню, але жодна з них не може зрівнятися з усіма перевагами цього способу і необхідно знайти баланс з екологічними проблемами. Для вимірювання екологічних характеристик шкіри є кілька інструментів, одним з яких є Аудит LWG (Leather Working Group). З боку споживачів є деякі надійні екологічні маркування шкіри. Нарешті, оцінка життєвого циклу (LCA) – найбільш вичерпний інструмент визначення екологічних характеристик шкіри [4]. З урахуванням викладеного, сформульована мета роботи – узагальнити та систематизувати наведену у науково-технічній літературі інформацію про застосування у виробництві натуральної шкіри чистих технологій, які не чинять або зменшують постійний негативний вплив на навколишнє середовище.

Результати дослідження.

1. Розроблення та впровадження технологій за рахунок зменшення кількості або уникнення використання шкідливих хімічних речовин. В огляді кращих екологічних практик у шкіряному секторі у якості критеріїв окреслено чотири виміри: надійність, застосовність, прихильність та ефективність [5]. З урахуванням цього та особливостей технології виробництва шкіри розглянемо екологічно орієнтовані практики на її основних етапах: підготовчому, переддубильно-дубильному та післядубильному (оздоблення).

Підготовчий етап об'єднує практики, орієнтовані на скорочення або заміну матеріалів, що мають відношення до видалення волосу, жиру, підготовки дерми до дублення.

Протягом останніх десятиліть потенційно привабливою проблемою для шкіряної промисловості стали екологічно чисті процеси оброблення шкіри, засновані на використанні натуральних продуктів. На практиці для запобігання розвитку мікроорганізмів під час відмочування застосовуються бактерициди – синтетичні захисні хімічні речовини, які спричиняють високу хімічну потребу в кисні у промислових стоках. У роботі [6] досліджено вплив дубильної кислоти на мікроорганізми, шкіру, шерсть і стоки для демонстрації можливості її застосування у відмочуванні замість загальноживаних бактерицидів. Дубильна кислота – складна органічна кислота, одна з форм танінів, синтезується великою кількістю рослин. Результати дослідження показали, що дубильна кислота знижує ХПК та вміст азоту у

стоках, тобто може бути альтернативним, екологічно чистим бактерицидом для шкіряної промисловості, зменшуючи забруднення стічних вод після відмочування.

Традиційні технології зневолошування передбачають використання великої кількості вапна та сульфїду натрію, що є небезпечним і створює серйозні проблеми з утилізацією відходів: з сульфїду натрію утворюється сірководень, що часто стає причиною смертельних випадків, а руйнування волосу підвищує рівень біологічної та хімічної потреби в кисні, загальної кількості розчинених і зважених твердих речовин. Дослідження [7] показує, що зневолошування з використанням 1,2% ферментів, отриманих з *Bacillus crolab* МТСС 5468 шляхом твердофазної ферментації, є безпечним процесом, який можна ефективно використовувати у шкіряному виробництві для зниження забруднення довкілля.

Позитивний ефект ферментного зневолошування підтверджено і рядом інших авторів [8–10]. При цьому в роботі [9] зазначається, що масштабованість та стійкість процесу залишаються проблемою для виробництва екологічно чистого ферменту, який міг би привернути увагу промисловості. Виходячи з цього, досліджено мікробну деградацію хромової стружки й отриманий гідролізат колагену для виробництва зневолошуючої протеази за допомогою VITSN04. Оптимізація середовища, що містить 12 г/л гідролізату та 5 г/л патоки, виявилась ефективною для синтезу протеази ($170,6 \pm 0,1$ У/мл), але знизилася співсинтез амілази ($48,2 \pm 0,09$) У/мл). Отримана протеаза потім розподілилася за двофазною системою і показала суттєве зневолошування козячих шкур. В іншій роботі [10] запропоновано видаляти волосся за допомогою агропромислових відходів (пшеничних висівок) разом з протеазою (ЕС 3.4.21), одержаною з твердих відходів мідріння шкур як надійного джерела вуглецю та азоту.

В Іспанії [11] встановлено доцільність заміни сульфїду натрію пероксидом водню як засобу для видалення волосся зі шкур великої рогатої худоби та рециркуляції робочих розчинів. При порівнюванні фізико-хімічних та органолептичних властивостей шкір, отриманих за двома методами, відмінностей не виявлено. Проте, встановлено значне покращення екологічної ситуації та економічних показників, на що вказують зменшення споживання води на 70%, ХПК на 35%, токсичності на 98%, загального азоту за К'ельдалем на 50%, усунення ризику утворення сірководню, і те, що запропонований метод на 16% економічніший від традиційного методу.

Ефективну систему видалення волосся з використанням окиснювально-ферментного допоміжного засобу замість екологічно небезпечного сульфїду натрію розробили індійські вчені [12]. Система доволі проста і полягає у зневолошуванні козячих шкур за допомогою 5% перкарбонату та 4% гідроксиду натрію. Повне зневолошування досягається за 16 год. Навантаження забруднення з точки зору БПК, ГПК, загальної кількості розчинених та зважених твердих речовин знижено до 52–68% порівняно з контрольною групою. Перевагою методу також є значне скорочення тривалості оброблення за рахунок виключення повторних процесів та знезолування.

Виробництво високоякісного шкіряного виробу потребує певної міри знежирювання шкур. Вміст натурального жиру у шкурі залежить від виду та походження тварин. Так, наприклад, в овечих вовняних шкурах з Австралії та Нової Зеландії цей показник може досягати до 50% від маси сухої шкіри. Зазвичай овчини знежирюють за допомогою органічних розчинників, що призводить до викиду летких органічних сполук. Альтернативні водні системи, що ґрунтуються на використанні неіоногенних ПАВ, призводять до утворення великих обсягів стічних вод з високими значеннями ГПК. Відомо про використання надкритичних рідин для вилучення ряду речовин. В процесах екстракції найбільш широко використовується надкритичний CO₂. Авторами [13] розглянуто можливість застосування технології надкритичної екстракції CO₂ при знежирюванні овчин. Ефективність знежирювання визначали за вологістю зразка, щільністю та швидкістю потоку CO₂, часом екстракції. Вміст жиру до та після екстракції аналізували за допомогою апарату Сокслета. Рівні ефективності

знежирювання до 94% отримано при екстракції овчин з вихідним вмістом натурального жиру близько 6%. Встановлено, що ефективність знежирювання знижувалася з вмістом вологи в шкірі та збільшувалася з щільністю CO₂, швидкістю потоку та часом екстракції.

Через те, що звичайне знезолування солями амонію призводить до високої концентрації аміачного азоту (NH₃-N) у стічних водах шкірзаводів, технологія безамонійного знезолування стає все більш популярною. Проте, існуючі безамонійні знезолуючі агенти мають недостатню буферну ємність та повільну швидкість проникнення в зелену голину. У дослідженні [14] для знезолування зелених шкур ВРХ використали гліцин з рК(а)-NH₃⁺ 9,6. Гліцин проникає у голину всього за 10 хв, оскільки в результаті взаємодії між ним та лугом у шкірі швидко утворюється буфер з рН 8,0–9,5, призводячи до негативно зарядженої поверхні шкіри (ізоелектрична точка 6,3). Зовнішній вигляд та фізичні властивості шкіри Краст, отриманої після знезолування гліцином, дуже схожі на характеристики шкіри Краст у разі традиційного знезолування сульфатом амонію. Концентрація NH₃-N у стічних водах після знезолування гліцином знижена на 99%. Крім того, введення додаткового джерела вуглецю значно наближає співвідношення загального органічного вуглецю (ТОС) до загального азоту (ТН) у стічних водах до співвідношення 10:1, прийнятеного для біологічного аеробного очищення. Після аеробного біологічного очищення протягом 24 год концентрація NH₃-N, ТОС і ТН у стічних водах після знезолування гліцином знизилась на 99, 20 і 53% відповідно порівняно із знезолуванням сульфатом амонію.

На етапі переддублення-дублення екологічні проблеми в основному фокусуються на скороченні та/або заміні хромового дубителя, який може бути шкідливим для навколишнього середовища, якщо з ним неналежним чином поводитися, особливо під час оброблення виробничих відходів [15]. Для вирішення цієї проблеми авторами [16] розроблена нова технологія процесів дублення та пост-дублення, за якою пром'якшену голину перед дубленням попередньо обробляють меламіновою смолою, потім піддають двоїнню та струганню. Що стосується пост-дублення, то цілу низку процесів (хромування, додублювання, фарбування та жирування) ефективно інтегровано в одну ванну. Спочатку використовується помірна кількість барвників та жирувальних речовин, потім в ту саму ванну додають хромовий дубитель. Коли хром майже повністю продифундував, рН ванни підвищують і додають матеріали для додублювання-наповнювання. Далі застосовуються жирові емульсії. Результати всебічного аналізу показують, що функціональні властивості дослідної шкіри не мають суттєвої різниці з контрольною шкірою, одержаною за відомою технологією. Крім того, нова технологія призводить до зниження споживання води і хімічних матеріалів на 40%, а показників БПК, ХПК, вмісту зважених твердих речовин і хрому відповідно на 55,04, 58,04, 39,42 і 90%.

Для зниження тиску хромового дублення на навколишнє середовище вивчено двоетапну технологію зеленого та чистого дублення на основі поліедричного олігомерного силсесквіоксанового карбоксилату натрію (POSS-COONa) та цирконію [17]. Спочатку в результаті гідролізу та конденсації γ -амінопропілтріетоксисилану отримали аміносесквісилоксан, який у подальшому замінили хлорацетатом натрію для утворення POSS-COONa. Останній мав кристалічність і зберігав кубічну структуру. У поєднанні з сульфатом цирконію його застосували для дублення козячої шкіри. Порівняно з недубленою, хромовою та цирконієвою шкірою Краст температура усадки та швидкість потовщення комбінованої шкіри Краст склали 90,5 °С та 118,3% відповідно. Міцність на розрив, напруження при розтягуванні, подовження при розриві та м'якість комбінованої шкіри склали 26,4 МПа, 96,3 Н/мм, 105,5% та 6,5 мм. Результати скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної спектроскопії показали, що колагенові волокна комбінованої шкіри з'єднані більш вільно, а POSS-COONa і сульфат цирконію рівномірно розподілені в дермі. Ізоелектрична точка комбінованої шкіри (~6,7) аналогічна ізоелектричній точці хромової

шкіри (~7,7). На підставі одержаних результатів POSS-COONa у поєднанні з дубленням сульфатом цирконію має широкі перспективи в екологічно чистому виробництві.

Для вирішення проблеми забруднення довкілля хромом і нейтральною сіллю авторами [18] досліджено більш екологічно чистий реагент для безпикельного дублення, синтезований з використанням натуральної амінокислоти та ціанурхлориду. Екологічно чисті матеріали та процес дублення знижують шкідливий вплив на довкілля, а властивості одержаної шкіри wet-white задовольняють вимоги споживачів.

Для покращення якості шкіри розроблено екологічно чистий процес хромового дублення з використанням ультразвуку [19]. Дослідження проводили за різних значень рН, тривалості процесу та витрати дубителя, а потім порівнювали з традиційним методом. Аналіз дубленої шкіри за допомогою скануючої електронної мікроскопії виявив відсутність негативного впливу ультразвуку на структуру волокон. Встановлено не лише скорочення тривалості дублення та кількості видаленого хрому зі шкіри підлужуванням, а і підвищення гідротермічної стійкості шкіри на 5–29 °С, ступеня поглинання та вмісту хрому на 30–50 та 1–7% відповідно. На думку авторів, досягнутий ефект обумовлений підвищенням дифузії дубильних речовин в дерму.

Метою ферментного дублення, як і дублення сполуками хрому, є перетворення шкіряної сировини на придатний для використання продукт. Для цього використовуються препарати, одержані на базі натуральних, біорозкладних ферментів. До переваг ферментного дублення слід віднести обмежене використання екологічно небезпечних речовин, одержання більш м'якої, однорідної шкіри за рахунок вибіркової дисперсії колагенової мережі шкіри при меншій витраті води та кількості утворюваних відходів. Разом з тим, повільність проникнення кислих протеаз в дерму знижує ефективність дублення. Тому подальші дослідження будуть спрямовані на регулювання взаємодії ферментів зі шкірою [20].

На етапі пост-дублення ініціативи щодо екологічних аспектів зосереджені на застосуванні менш безпечних хімічних матеріалів для оздоблення, а також на залишках, просочених хімікатами, що використовуються при дубленні, наприклад, такими як хром, які не слід утилізувати на звичайних звалищах без попередньої спеціалізованого оброблення (використання піролізу або спеціальних сміттєспалювальних печей). Багато ініціатив на цьому заключному етапі виробництва спрямовано на пошук нових підходів до переробки, скорочення утворення відходів та/або виявлення способів їх повторного використання як сировини у нових життєвих циклах.

Застосування потужного ультразвуку відіграє важливу роль у концепції чистої технології на різних стадіях виробництва шкіри. У роботі [21] вивчено ефект попереднього оброблення ультразвуком розчину барвника, а також шкіри. Джерелом потужного ультразвуку був ультразвуковий очищувач (150 Вт та 33 кГц). Одержані результати наочно демонструють потенціал використання ультразвуку як інструмента для покращення швидкості виснаження барвника та якості виробленої шкіри. Запропоновано оптимальні параметри фарбування, які забезпечують зменшення забруднення стічних вод шкірзаводу, що спричиняє велику соціальну заклопотаність.

У статті [22] розглянуто вплив ультразвуку на приготування жирових емульсій та процес жирування шкіри. Виявлено зменшення розміру частинок емульсії більш, ніж на 22% та збільшення жирності шкіри на 40% завдяки використанню ультразвуку. Більш того, спостерігається плавне проникнення та рівномірний розподіл жиру в шкірі, покращення показників міцності, стійкості забарвлення та потовиділення.

Як вже зазначено, забруднення навколишнього середовища сполуками хрому призводить до необхідності розроблення більш екологічного дублення шкіри – без хрому. Але через слабкий позитивний заряд шкіра безхромового дублення не може міцно зв'язуватися з аніонними барвниками, що призводить до низької якості готової продукції. З урахуванням цього авторами [23] синтезований іонний рідкий полімер p(DM-co-[DDVIM]Br)PS.

Експериментально встановлено покращення взаємодії аніонного барвника зі шкірою у разі використання цього полімеру під час жирування. Швидкість адсорбції р(DM-co-[DDVIM]Br)PS та поглинання барвника шкірою досягла 99%; жирувальні та фарбувальні розчини були прозорими, тому їх можна використовувати як чисті матеріали під час мокрого оздоблення шкіри безхромового дублення. Шкіра, оброблена новим жируючим агентом, була м'якшою від шкіри, обробленої комерційним жируючим агентом.

Натуральні барвники привертають все більше уваги через такі свої переваги, як отримання з відновлюваних ресурсів, менша шкода для довкілля та здоров'я людини, біодеградабельність. Завданням дослідження [24] було вивчення можливості використання концентрату червоного буряка у якості натурального барвника у шкіряному виробництві. Для цього червоним буряком фарбували шкіряний напівфабрикат, видублений різними дубильними речовинами (сполуки хрому та алюмінію, синтани, таніди тари). З метою отримання різних кольорів та покращення міцності шкіри застосували різні протрави – на базі сульфатів міді, заліза та калій-алюмінієвих галунів. Ефективність фарбування визначали за витратою барвника, кольором шкіри, показниками стійкості до сухого/вологого стирання. Червоні буряки та протрави надавали різні колірні тони для різних типів дубленої шкіри, найбільш помітну зміну отримали з протравою $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Зроблено висновок, що концентрат червоних буряків можна використовувати безпосередньо як джерело натурального барвника при фарбуванні шкіри без проведення процесу екстракції.

У дослідженні вчених з Казахстану і Туреччини [25] Краст хромового дублення з бичини фарбували за діючою технологією, використовуючи у дослідних групах замість пігментів рослинні екстракти: шкаралупи волоського горіха (*Juglans regia*), кори дубу (*Quercus cortex*) та лушпиння цибулі (*Allium cepa*). Контрольні групи формували із зразків, оброблених без пігменту та барвників. Ефективність біобарвників визначали вимірюванням кольору на спектрофотометрі Konica Minolta CM 3600d і тестуванням стійкості до сухого і мокрого стирання згідно зі стандартом TS EN ISO 11640 (2001). Результати дослідження були статистично оцінені за допомогою методу Number Cruncher Statistical System. За результатами дослідження встановлено залежність кольору від виду біобарвника, покращення міцності дослідних шкір.

За допомогою простих та ефективних реакцій тіол-енового кліку та амідування з натуральної рицинолеїнової кислоти, комерційно доступних тіогліцерину та моноетаноламіну синтезована амідована гідроксильована рицинолеїнова кислота (MRH), яку використали для емульсійного жирування високоякісної шкіри для салонів автомобілів з низьким значенням запотівання [26]. Оскільки після застосування MRH промислові стоки є біорозкладними, це сприятиме створенню чистішого виробництва.

У ряді робіт останніх років відзначаються переваги застосування у рідинному оздобленні поліакрилатів та модифікованих жирів. Однак, є окремі згадки про те, що додублені акриловими полімерами шкіри мають більш низьку інтенсивність кольору та міцність через високу аніонну активність, яка змінює катіонну поверхню шкіри, викликаючи меншу взаємодію фарбуючих і жируючих агентів зі шкірою. За результатами дослідження [27] встановлено, що технологія рідинного оздоблення з використанням акрилового полімеру нового покоління під час додублювання-наповнювання та модифікованих жирів на основі натуральних та синтетичних масел під час жирування дозволяє покращити споживчі та розкрійні властивості готової шкіри, більш раціонально використовувати сировинно-матеріальні ресурси. На це вказують покращення відпрацювання фарбувального розчину на 14,7% та більш рівномірне забарвлення шкіри в дослідній групі в чорний колір, що дозволяє зменшити на чверть витрату барвника, покращити показники якості шкіри для верху взуття з сировини великої рогатої худоби. Досягнутий ефект пояснюється характером розподілу та фіксації хімічних матеріалів у структурі дерми.

Зменшити проблему генерації відходів та забруднення довкілля можна і за допомогою наноматеріалів – крихітні частинки розміром 1–100 нм можуть замінити хімічні реагенти на різних етапах виготовлення шкіри. Метою статті [28] було виконати огляд основ класичного процесу оброблення шкіри і того, як наноматеріали можуть застосовуватися на кожному етапі для отримання більш сталого виробництва. Після всебічного огляду літератури автори визначили шість етапів потенційного застосування наноматеріалів: знезолювання, дублення, додублювання, фарбування, жирування та оздоблення. За допомогою наноксидів, полімерів та металів можна скоротити кількість хімічних продуктів, а також покращити властивості шкіри. Таким чином, можна досягти більш екологічного та ефективного процесу з використанням наноматеріалів для перетворення шкури на готову шкіру.

II. Очищення стічних вод та перероблення твердих відходів. Шкіряне виробництво характеризується утворенням величезної кількості стічних вод з високим вмістом органічних та неорганічних речовин, що призводить до повсюдного забруднення води та ґрунту. Мембранні операції під тиском та мембранні біореактори давно зарекомендували себе як ефективний підхід до очищення стічних вод після дублення, спрямований на відновлення сировини, видалення токсичних та шкідливих для довкілля речовин. Такі процеси, своєчасно інтегровані між собою та/або з традиційними фізико-хімічними та біологічними методами оброблення, надають корисні протоколи для очищення глобальних стічних вод зі значними перевагами з точки зору захисту навколишнього середовища, зниження витрат на утилізацію, спрощення процесів очищення, економії води та хімікатів. У статті [29] розглянуто спробу переглянути потенціал та перспективи мембранних технологій у шкіряній промисловості з відповідним застосуванням у підготовчих процесах, дубленні та мокрому оздобленні, а також для очищення глобальних стічних вод.

Дублення, зокрема виробництво хромової шкіри, як і раніше, характеризується неефективним використанням сировини та утворенням сильно забруднених стічних вод і твердих відходів. Частина викидів можна уникнути шляхом впровадження чистих технологій дублення, решту викидів можна очистити. Чисті технології виробництва та технології очищення відходів (води) повинні мати продуману взаємодоповнюваність. Анаеробне очищення стічних вод із вилученням сульфідів, сірки та енергії (біогазу) є наріжним каменем у такій комплексній технології виробництва чистої хромової шкіри [30].

В оглядовій статті [31] описується використання матеріалів на основі крохмалю як інтелектуальних засобів для видалення барвників та важких металів зі стічних вод за допомогою водневих, електростатичних зв'язків та комплексоутворення; підкреслюються їх економічна ефективність, біорозкладність та біосумісність. Обговорюються поточні обмеження та сфери майбутнього розвитку, а саме: необхідність підвищення адсорбційної здатності та масштабування виробництва для промислового застосування матеріалів на основі крохмалю, покращення методів функціоналізації та вивчення нових додатків у системах очищення води.

Зростаюча кількість шкіряного шламу, що утворюється під час оброблення шкури, часто піддається неконтрольованому похованню або відкритому скиду, викидаючи значну кількість шкідливих забруднюючих речовин у повітря, воду та ґрунт. Більш того, шкіряний шлам, як біомаса, можна вважати відновлюваним джерелом енергії для виробництва біоенергії, що може стати життєздатним рішенням для відповідності сучасним екологічним стандартам та прискорення переходу до економіки замкнутого циклу. Тому стійке управління шкіряним шламом за допомогою передових технологій валоризації стає життєво важливим для відповідності цілям сталого розвитку та зменшення несприятливих екологічних, медичних і соціальних наслідків. При цьому важливо розглядати ефективні та цілісні технології валоризації шкіряного шламу на етапах проєктування, впровадження та експлуатації для уникнення будь-яких небезпек для довкілля та здоров'я. Результати огляду літератури [32]

показали, що більша частина роботи у цьому напрямку зосереджена на відновленні хрому, піролізі, анаеробному спільному зброджуванні та затвердінні, у той час як газифікація та виробництво біодизелю або біопалива зі шкіряного шламу залишаються значною мірою недослідженими. Майбутні дослідження повинні бути зосереджені на оптимізації процесу, аналізі ексергії та енергії, а також техніко-економічній оцінці, включаючи ексергоекономічний та ексергоекологічний аналіз, для розуміння здійсненності та екологічних переваг різних технологій валоризації шкіряного шламу, а також розроблення промислових установок валоризації для управління шкіряним шламом більш економічно та екологічно стійким чином.

Неправильне управління твердими відходами на шкіряних заводах є найбільш істотною проблемою навколишнього середовища для досягнення стійкості, особливо в країнах, що розвиваються. Неefективні стратегії управління твердими відходами негативно впливають на навколишнє середовище та здоров'я людей як на самих підприємствах, так і навколо них. Проблема отримання стійкої відновлюваної енергії з твердих відходів шкіри авторами [33] розглядається в ракурсі: а) різних утворюваних твердих відходів і точках їх генерації у шкіряній промисловості; б) піролізу та газифікації твердих відходів шкіри для перетворення на цінні продукти та енергію; в) розгляду хромування твердих відходів шкіри та їхньої зрілості у вигляді рівня готовності технології; г) пропозиції вилучення вторинної сировини в контексті економіки замкнутого циклу, яка може використовуватися в інших промислових процесах. Виробництво біовугілля становить близько 71% від шламу шкірзаводів, що оцінюється з використанням процесу піролізу. Разом з тим, існує прогалина у дослідженнях та одержанні енергії з твердих відходів шкіри. Тому нові дослідження допоможуть розробити ефективні стійкі заходи та стратегії управління твердими відходами шкіряного виробництва.

Дослідження [34] фокусується на повторному використанні дехромованих колагенових волокон, отриманих з хромової стружки, для додублювання-наповнювання шкіри. Визначено вплив умов гідролізу на в'язкість та міцність гелю дехромованих гідролізатів колагену, оцінено ефективність застосування гідролізатів з різною дисперсністю у процесі додублювання шкіри. Результати дослідження мають важливі керівні наслідки для просування внутрішньої кругової економіки та сталого розвитку у шкіряній промисловості.

Висновки. На підставі аналізу та систематизації літератури розширено уявлення про сучасні підходи до створення екологічно орієнтованих технологій шкіряного виробництва. Сучасне виробництво натуральної шкіри, яке передбачає перероблення сировини біогенного походження з використанням значної кількості води, електроенергії та хімічних матеріалів, супроводжується утворенням великого обсягу твердих відходів, суттєвим забрудненням стічних вод. Це примушує шкіряну промисловість активно шукати рішення, спрямовані на зменшення негативного впливу на навколишнє середовище. Аналіз літератури відображає зростання досліджень та розробок у цьому напрямку з наголосом на стійку хімію як основу створення чистих технологій та сталого розвитку галузі.

Необхідність економії природних ресурсів розширює застосування натуральних і наноматеріалів на різних етапах шкіряного виробництва. На особливу увагу заслуговує питання створення ферментних препаратів, впровадження яких дозволить зменшити використання або повністю виключити низку екологічно небезпечних матеріалів, що позитивно позначиться на екологічному стані як на самих підприємствах, так і навколо них. Пропонуються більш ефективні технології оброблення шкіри на різних етапах технологічного циклу (особливо підготовчих і дубильних), інноваційні способи очищення стічних вод, більш ефективні прийоми перероблення відходів. Ідеальним підходом до наближення шкіряної промисловості до внутрішньої кругової (циркулярної) економіки є використання відходів власного виробництва як сировини для виготовлення хімікатів (допоміжних засобів) для оброблення шкіри.

References

1. Chysta tekhnolohiia – shcho tse take, vyznachennia ta kontseptsiia [Clean technology – what is it, definition and concept]. URL: <https://uk.economy-pedia.com/11035969-clean-technology>.
2. Pasquale, R., Pellegrini, T., Serafini, F. (2024). The Future of Leather Production Based on Chemicals Evaluation in Conjunction with Modern Tools for Higher Performing Processes and Lower Environmental Impact. *JALCA*, No. 119 (9), P. 396–404. URL: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/issue/view/601>.
3. Dixit, S. et al. (2015). Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. *Journal of Cleaner Production*, No. 87, P. 39–49. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.10.017
4. Thomasset, A., Benayoun, S. (2024). Review: Leather sustainability, an industrial ecology in process. *Journal of Industrial Ecology*, 2024, P. 1–15. DOI:10.1111/jiec.13547.
5. De Almeida, I. M. et al. (2023). Best Environmental Practices in the Leather Sector: a framework for circular economy initiatives based on the views of specialists and researchers. *JSLTC. Moulton: Soc Leather Technol Chemists*, No. 107 (1), P. 19–33. URL: <http://hdl.handle.net/11449/245807>.
6. Zengin, A. et al. (2014). Eco-Friendly Soaking Process Using Tannic Acid as an Alternative Bactericide. *Archives of Environ. Protection*, No. 40 (1), P. 3–12. DOI: 10.2478/aep-2014-0003.
7. Ranjithkumar, A. et al. (2017). Cleaner processing: a sulphide-free approach for depilation of skins. *Environ Sci Pollut Res.*, No. 24 (1), P. 180–188, DOI: 10.1007/s11356-016-7645-6.
8. Durga, J. et al. (2019). Green processing: minimising harmful substances in leather making. *Environ Sci Pollut Res.*, No. 26 (7), P. 6782–6790, DOI: 10.1007/s11356-018-04111-z.
9. Shakilanishi, S., Mrudula, P., Shanthi, C. (2024). Production of dehairing protease by *Bacillus cereus* VITSN04: a model cradle-to-cradle approach for sustainable greener production of leathers. *Environmental technology*, No. 45 (1), P. 180–191, DOI: 10.1080/09593330.2022.2102938.
10. Renganath, R. R., Vimudha, M., Saravanan, P. (2018). Preparation and application of unhairing enzyme using solid wastes from the leather industry – an attempt toward internalization of solid wastes within the leather industry.

Література

1. Чиста технологія – що це таке, визначення та концепція. URL: <https://uk.economy-pedia.com/11035969-clean-technology>.
2. Pasquale R., Pellegrini T., Serafini F. The Future of Leather Production Based on Chemicals Evaluation in Conjunction with Modern Tools for Higher Performing Processes and Lower Environmental Impact. *JALCA*. 2024. No. 119 (9). P. 396–404. URL: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/issue/view/601>.
3. Dixit S. et al. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. *Journal of Cleaner Production*. 2015. No. 87. P. 39–49. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.10.017.
4. Thomasset A., Benayoun S. Review: Leather sustainability, an industrial ecology in process. *Journal of Industrial Ecology*. 2024. P. 1–15. DOI: 10.1111/jiec.13547.
5. De Almeida I. M. et al. Best Environmental Practices in the Leather Sector: a framework for circular economy initiatives based on the views of specialists and researchers. *JSLTC. Moulton: Soc Leather Technol Chemists*. 2023. No. 107 (1). P. 19–33. URL: <http://hdl.handle.net/11449/245807>.
6. Zengin A. et al. Eco-Friendly Soaking Process Using Tannic Acid as an Alternative Bactericide. *Archives of Environ. Protection*. 2014. No. 40 (1). P. 3–12. DOI: 10.2478/aep-2014-0003.
7. Ranjithkumar A., et al. Cleaner processing: a sulphide-free approach for depilation of skins. *Environ Sci Pollut Res*. 2017. No. 24 (1). P. 180–188. DOI: 1007/s11356-016-7645-6.
8. Durga J. et al. Green processing: minimising harmful substances in leather making. *Environ Sci Pollut Res*. 2019. No. 26 (7). P. 6782–6790. DOI: 10.1007/s11356-018-04111-z.
9. Shakilanishi S., Mrudula P., Shanthi C. Production of dehairing protease by *Bacillus cereus* VITSN04: a model cradle-to-cradle approach for sustainable greener production of leathers. *Environmental technology*. 2024. No. 45 (1). P. 180–191. DOI: 10.1080/09593330.2022.2102938.
10. Renganath R. R., Vimudha M., Saravanan P. Preparation and application of unhairing enzyme using solid wastes from the leather industry – an attempt toward internalization of

- Environ Sci Pollut Res.*, No. 25, P. 2121–2136, DOI: 10.1007/s11356-017-0550-9.
11. Morera, J. M. et al. (2008). Minimization of the environmental impact in the unhairing of bovine hides. *Chemosphere*, No. 72 (11), P. 1681–1686, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.023.
12. Kanagaraj, J., Panda, R., Prasanna, R., Prasanna, R. (2023). An efficient dehairing system supported by oxidative-enzymatic auxiliary towards sustainability. *Environ Sci Pollut Res.*, No. 30 (2), P. 43817–43832. DOI: 10.1007/s11356-023-25380-3.
13. Marsal, A., Celma, P. J., Cot, J., Cequier, M. (2000). Supercritical CO₂ extraction as a clean degreasing process in the leather industry. *Journal of Supercritical Fluids*, No. 16 (3), P. 217–223, DOI: 10.1016/S0896-8446(99)00031-5.
14. Sivakumar, V. (2022). Towards environmental protection and process safety in leather processing – A comprehensive analysis and review. *Process Safety and Environmental Protection*, No. 163, P. 703–726, DOI: 10.1016/j.psep.2022.05.062.
15. De Almeida, I. M. et al. (2023). Best Environmental Practices in the Leather Sector: a framework for circular economy initiatives based on the views of specialists and researchers. *JSLTC. Moulton: Soc Leather Technol Chemists*, No. 107 (1), P. 19–33, URL: <http://hdl.handle.net/11449/245807>.
16. Zhang, T., et al. (2013). A Rationalized Leather Process for Wet-end: Pre-tanning-Integrated Post-tanning System. *30th Congress of the International Union of Leather Technologists & Chemists Societies, Proceedings*, Beijing, P. 129–135, URL: https://www.researchgate.net/publication/289120734_A_rationalized_leather_process_for_wet-end_Pre-tanning-integrated_post-tanning_system.
17. Gao, D. et al. (2023). A green tanning method based on POSS-COONa and zirconium: Achieving cleaner leather production. *Progress in Organic Coatings*, No. 183, Art. 107718, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107718.
18. Wu, X. et al. (2020). An eco-friendly tanning process to wet-white leather based on amino acids. *Journal of Cleaner Production*, No. 270, Art. 122399, DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122399.
19. Md. Abu Sayid Mia et al. (2024). Eco-friendly Chrome Tanning of Leather using Ultrasound Technique. *solid wastes within the leather industry. Environ Sci Pollut Res.* 2018. No. 25. P. 2121–2136. DOI: 10.1007/s11356-017-0550-9.
11. Morera J. M. et al. Minimization of the environmental impact in the unhairing of bovine hides. *Chemosphere*. 2008. No. 72 (11). P. 1681–1686. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.023.
12. Kanagaraj J., Panda R., Prasanna R., Prasanna R. An efficient dehairing system supported by oxidative-enzymatic auxiliary towards sustainability. *Environ Sci Pollut Res.* 2023. No. 30 (2). P. 43817–43832. DOI: 10.1007/s11356-023-25380-3.
13. Marsal A., Celma P. J., Cot J., Cequier M. Supercritical CO₂ extraction as a clean degreasing process in the leather industry. *Journal of Supercritical Fluids*. 2000. No. 16 (3). P. 217–223. DOI: 10.1016/S0896-8446(99)00031-5.
14. Sivakumar V. Towards environmental protection and process safety in leather processing – A comprehensive analysis and review. *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. No. 163. P. 703–726. DOI: 10.1016/j.psep.2022.05.062.
15. De Almeida I. M. et al. Best Environmental Practices in the Leather Sector: a framework for circular economy initiatives based on the views of specialists and researchers. *JSLTC. Moulton: Soc Leather Technol Chemists*. 2023. No. 107 (1). P. 19–33. URL: <http://hdl.handle.net/11449/245807>.
16. Zhang T. et al. A Rationalized Leather Process for Wet-end: Pre-tanning-Integrated Post-tanning System. *30th Congress of the International Union of Leather Technologists & Chemists Societies, Proceedings*. Beijing, 2013. P. 129–135. URL: https://www.researchgate.net/publication/289120734_A_rationalized_leather_process_for_wet-end_Pre-tanning-integrated_post-tanning_system.
17. Gao D. et al. A green tanning method based on POSS-COONa and zirconium: Achieving cleaner leather production. *Progress in Organic Coatings*. 2023. No. 183. Art. 107718. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107718.
18. Wu X. et al. An eco-friendly tanning process to wet-white leather based on amino acids. *Journal of Cleaner Production*. 2020. No. 270. Art. 122399. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122399.
19. Md. Abu Sayid Mia et al. Eco-friendly Chrome Tanning of Leather using Ultrasound

- https://www.researchgate.net/publication/11326092_Reducing_environmental_emissions_in_tanneries.
31. Kiran, M. et al. (2024). Starch-based bio-membrane for water purification, biomedical waste, and environmental remediation. *International Journal of Biological Macromolecules*, No. 282, Art. 137033, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.137033.
32. Moktadir, M. A., Ren, J., Zhou, J. (2023). A systematic review on tannery sludge to energy route: Current practices, impacts, strategies, and future directions. *Science of the Total Environment*, No. 901, Art. 166244, DOI: 10.1016/j.scitotenv.901.166244.
33. Mahmood, A. et al. (2023). A renewable and sustainable framework for clean fuel towards circular economy for solid waste generation in leather tanneries. *Fuel*, No. 351, Art. 128962, DOI: 10.1016/j.fuel.2023.128962.
34. Li, M. et al. (2024). An Effective and Harmless Recycling Technology for Hazardous Chrome-Tanned Leather Wastes: Reutilization of dechromed collagen fibers as filler in leather making processing. *JSLTC. Moulton: Soc Leather Technol Chemists*, No. 108 (2), P. 67–77. URL: <https://www.sltc.org/sltc-journals/jsltc0224.html>.
2002. No. 37 (4). P. 737–743. URL: https://www.researchgate.net/publication/11326092_Reducing_environmental_emissions_in_tanneries.
31. Kiran M. et al. Starch-based bio-membrane for water purification, biomedical waste, and environmental remediation. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. No. 282. Art. 137033. DOI: 10.34314/jalca.v119i1.8289.
32. Moktadir M. A., Ren J., Zhou J. A systematic review on tannery sludge to energy route: Current practices, impacts, strategies, and future directions. *Science of the Total Environment*. 2023. No. 901. Art. 166244. DOI: 10.1016/j.scitotenv.901.166244.
33. Mahmood A. et al. A renewable and sustainable framework for clean fuel towards circular economy for solid waste generation in leather tanneries. *Fuel*. 2023. No. 351. Art. 128962. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.128962.
34. Li M. et al. An Effective and Harmless Recycling Technology for Hazardous Chrome-Tanned Leather Wastes: Reutilization of dechromed collagen fibers as filler in leather making processing. *JSLTC. Moulton: Soc Leather Technol Chemists*. 2024. No. 108 (2). P. 67–77. URL: <https://www.sltc.org/sltc-journals/jsltc0224.html>.

SKYBA MYKOLA

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Department of Machines and Devices, Electromechanical
and Energy Systems, Khmelnytskyi National University, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0003-0217-9633>
Scopus Author ID: 57204934613
E-mail: mykolaskybaxnu@gmail.com

SKYBA M. Y.

Khmelnytskyi National University, Ukraine

CLEAN TECHNOLOGIES IN TANNERY

Purpose. To summarize and systematize the information provided in the scientific and technical literature on the use of clean technologies in the production of genuine leather, which do not have or reduce the permanent negative impact on the environment.

Methodology. To ensure a systematic approach to obtaining, analysing and interpreting the results, the methods of research, analysis, coordination, generalization and systematization were used.

Findings. Based on the analysis of scientific and technical literature of recent years, the essence and significance of resource-saving and environmentally friendly technologies for the sustainable development of the industry are revealed. Modern production of genuine leather involves the processing of natural raw materials using large amounts of water, electricity and chemicals. The latter leads to the formation of a large volume of solid waste, significant pollution of industrial wastewater and forces us to actively seek ways to reduce the negative impact of industrial activities of industry enterprises on the environment. The analysis of the literature reflects the growth of research and development in this area with an emphasis on sustainable chemistry as the basis for creating clean

technologies and sustainable development of the industry. The need to save natural resources expands the use of natural and nanomaterials at different stages of tannery. Particular attention should be paid to the creation of enzyme preparations, the introduction of which will reduce the use or completely eliminate a number of environmentally hazardous materials and positively affect the environmental state, both at the enterprises themselves and around them. More efficient technologies for processing skins at different stages of the technological cycle, innovative methods of wastewater treatment, more efficient waste recycling techniques are proposed. The ideal approach to moving the industry closer to a circular economy is to use waste from its own production to tannery.

Originality. Information has been generalized and systematized on approaches to the use of clean technologies at all stages of the production of genuine leather - from raw materials in the form of animal skin to a wide range of finished products - aimed at adhering to the principles of resource conservation and reducing the harmful environmental impact on the environment both at an individual enterprise and in the industry as a whole.

Practical value. The results of studying and organizing theoretical and practical achievements in the leather production of clean technologies will contribute not only to the expansion of knowledge about improving the methods of manufacturing natural leather in the direction of reducing environmental pollution due to the production activities of industry enterprises, but also to the advancement of scientific, technical and technological development of the industry to a higher level, namely the creation of circular technologies.

Keywords: tannery; clean technology; raw materials; leather; chemicals; wastewater; waste; environment.