

УДК 675.02

О.А. АНДРЕЄВА, О.А. ОХМАТ

Київський національний університет технологій та дизайну

О.Р. МОКРОУСОВА

Київський національний торговельно-економічний університет

## ІННОВАЦІЙНІ ПІДХОДИ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОСТІ ВИРОБНИЦТВА ШКІР

Проведено комплексний аналіз впливу шкіряного виробництва на навколишнє середовище та здоров'я людини. Встановлено негативний вплив сполук хрому, які використовують під час дублення шкір. Показано, що інноваційним напрямом екологізації виробництва шкір та формування безпечності шкір є часткова заміна сполук хрому сполуками, які проявляють дубильну дію. При цьому використання монтморилоніту є ефективним способом підвищення екологічної безпеки виробництва та формування показників безпечності шкіряних матеріалів.

**Ключові слова:** шкіра, екологічність, навколишнє середовище, сполуки хрому, відходи, стічні води, монтморилоніт, етапи життєвого циклу.

O.A. ANDREYEVA, O.A. OKHMAT

Kyiv National University of Technology and Design

O.R. MOKROUSOVA

Kyiv National University of Trade and Economics

### INNOVATIVE WAYS TO IMPROVE THE ENVIRONMENTAL FRIENDLINESS OF TANNERIES

The work presented comprehensive analysis of the main innovative directions for improving the environmental friendliness of leather production and reducing the eco-destructive effects on the environment. Technologies of leather production with partial or complete replacement of chromium compounds during tanning were analysed. Eco-destructive effects of leather production on the environment and human health were identified. The use of a large amount of multi-functional chemical materials and their low efficiency during usage leads to the formation of significant amounts of wastewater and solid waste. The main approaches were formulated for reduction of the harmful role of chromium compounds on the environment. The innovative directions of ecologization of leather production are presented, which involve full or partial replacement of chromium compounds in the leather manufacture or are aimed at increasing the efficiency of the use of chromium compounds. The expediency of application of montmorillonite dispersions at different technological stages of skin production is shown. At the same time there is an improvement in the condition of leather enterprises sewage and an increase of environmental friendliness of production. The improvement of the absorption efficiency of chromium compounds is due to the presence of montmorillonite, which has a highly developed surface adsorption and intensifies the binding of chromium compounds in the dermis structure. The use of montmorillonite dispersions contributes to a reduction in the content of unused chromium oxide (III). The content of chromium compounds in wastewater decreases and the ecological situation in the leather production is improved.

**Key words:** leather, environmental friendliness, environment, chromium compounds, waste, sewage, montmorillonite, stages of the life cycle.

### Вступ

Актуальні підходи забезпечення екологічності шкіряного виробництва ґрунтуються на заподіянні мінімальних ризиків негативного впливу на людину та довкілля на різних стадіях життєвого циклу шкір: від виробництва до експлуатації та утилізації. Кожна стадія життєвого циклу в тій чи іншій мірі впливає на навколишнє середовище, а саме, воду, ґрунт, природні ресурси, людину, зв'язок між ними, тощо, і таким чином, обумовлює екологічний аспект, як елемент взаємодії довкілля і самої продукції.

Для ефективного управління питаннями екологічності виробництва необхідно виявляти та ідентифікувати притаманні даній продукції екологічні аспекти, причинно-наслідкові зв'язки між окремими екологічними змінами довкілля.

Запровадження екологічно спрямованих заходів у виробництві шкір повинно враховувати факт утворення побічних продуктів: відходів, викидів в атмосферу, забруднення ґрунту, води тощо, а також фізичні явища – шум, вібрацію, електромагнітне, іонізуюче або інші види випромінювання тощо. В зв'язку з цим актуальним вирішенням питання підвищення екологічності шкіряного виробництва є комплексний підхід, який ґрунтується на запровадженні дій щодо економного та раціонального використання природних ресурсів, застосування екологічно безпечних матеріалів або виключення з технологічного процесу небезпечних хімічних матеріалів і речовин, застосування сучасного обладнання (енергоефективного, високо продуктивного, з мінімальними шумовими, вібраційними тощо характеристиками), впровадження ресурсозберіжних, екологічно орієнтованих, безвідходних, енергоощадних або інших видів технологій, а також розробка технологій повторного використання у технологічному циклі відходів, побічних продуктів виробництва або стічних вод.

### Постановка завдання дослідження

Екологічні аспекти протягом останніх років є визначальними для вдосконалення і розробки нових сучасних технологічних процесів шкіряного виробництва [1]. При цьому питання екологічності виробництва натуральних шкір мають дві основні складові [2–7], які включають вплив на навколишнє середовище самого

шкіряного виробництва та вплив шкіряних виробів на екологію людини.

З точки зору впливу на навколишнє середовище, виробництво може виснажувати ресурси; руйнувати озоновий шар; забруднювати повітря, водойми, ґрунт; змінювати клімат, рельєф, екологічні характеристики території [8, 9].

Під впливом токсичних факторів в екологічних системах проявляються несприятливі ефекти на різних рівнях організації: від молекулярно-генетичного до біоценотичного. Спостерігаються ефекти збільшення хромосомних порушень та мутацій, зміни ферментативної активності окремих систем організму, зниження репродуктивної можливості та тривалості життя організмів, зміни статевої та вікової структури популяції, зміни видового складу співтовариств, зміни домінуючих видів, зміни продуктивності біоценозу в цілому [10].

Найбільшу потенційну небезпеку для навколишнього середовища представляють такі забруднювачі як нафта та важкі метали: ртуть, свинець, кадмій, мідь, цинк, хром. Важкі метали, потрапляючи у водойми зі стічними водами промислових підприємств, викликають незворотні зміни природних екосистем [11–14].

Досить сказати, що для важких металів в принципі не існує механізмів самоочищення. Вони лише переміщуються з одного природного резервуара в інший, взаємодіючи з різними групами живих організмів [15]. Ніканоров А. М. і Жулідов А. В. [11] відзначали, що важкі метали не піддаються трансформації, як це властиво органічним сполукам, і в біогеохімічному циклі залишаються. В результаті цих властивостей металів і внаслідок безконтрольного забруднення водного середовища відбуваються масові отруєння людей і загибель організмів.

Біологічні та екологічні наслідки таких аномалій не можуть не привертати пильної уваги. На відміну від інших забруднюючих речовин, метали в природних умовах не руйнуються, а змінюють форму знаходження та фізико-хімічні стану [12–14]. Вплив восьми металів (в тому числі, і хрому) виділено Агентством з охорони навколишнього середовища як пріоритетний. Хром став в останні десять років одним з основних факторів, що визначають антропогенний фон забруднення біосфери [12–14].

Сполуки хрому сьогодні широко використовуються в шкіряному виробництві [9]. Дж.В. Мур і С. Рамамурті [15] віднесли сполуки хрому до найбільш небезпечних забруднюючих речовин водного середовища. Відмічено, що забруднення навколишнього середовища сполуками хрому потенційно небезпечно для людини та інших біологічних видів. А кількість сполук хрому в навколишньому середовищі все зростає і досягає рівня, небезпечного для життєдіяльності організмів.

Не зважаючи на все перераховане, незмінне протягом багатьох років використання виробниками натуральної шкіри дубильних солей хрому пов'язано з простотою технології дублення, надійністю процесу, високими експлуатаційними і технологічними властивостями шкір хромового дублення, а також можливістю виробництва товарів різного асортименту.

Отже, для зменшення екологічного навантаження на довкілля доцільно зосередити наукові зусилля на повну або часткову заміну хромового дублення, що дозволить підвищити екологічність шкіряного виробництва [16].

*Метою роботи* є комплексний аналіз основних інноваційних напрямів підвищення екологічності шкіряного виробництва для обґрунтування зменшення екодеструктивного впливу на довкілля.

*Матеріали та методи.* Об'єкт дослідження – технології шкіряного виробництва з використанням екологічно спрямованих підходів часткової або повної заміни сполук хрому під час дублення та застосування природних глинистих мінералів.

Використано загальнонаукові та спеціальні методи: аналізу та синтезу, системного підходу, порівняння та узагальнення.

### Результати дослідження

Для розробки інноваційних підходів управління екологічністю необхідно знати і розуміти принципи схеми виробництва натуральних шкір; характеристику технологічних процесів; характеристику хімічних матеріалів і речовин, що застосовуються в технологічному процесі; шкідливість і граничні допустимі концентрації для хімічних речовин, що використовуються в технологічному процесі; стан стічних вод виробництва; характеристику відходів тощо.

Проблеми, що виникають з очищенням стічних вод шкіряних підприємств безпосередньо пов'язані з недостатнім рівнем технологій і невисоким, за сучасними мірками, ступенем використання хімічних сполук, що застосовуються для виробництва шкір. Щодо другої складової, то значна частина шкіряних матеріалів використовуються у виробництві товарів, які під час експлуатації безпосередньо (I категорія) або через проміжний шар (II категорія) контактують з поверхнею тіла людини, наприклад, взуття, рукавички, головні убори, ремінці для годинників тощо. В зв'язку з цим шкіри повинні бути безпечними для здоров'я людини і не створювати небезпеку функціонуванню організму, особливо при ходьбі, активному русі або в широкому температурному інтервалі [3, 4].

По кількості відходів, які можуть забруднювати навколишнє середовище, шкіряне виробництво займає одне з перших місць після будівництва, виробництва виробів із пластмас та побутової життєдіяльності [5–7].

На переробку 1 тони сировини галузь витрачає 80 м<sup>3</sup> води, стільки ж забруднених стоків потрапляє в каналізацію шкіряних заводів. Для новітніх ресурсощадних технологій витрати води знижено до 10–30 м<sup>3</sup> [17].

В процесі виробництва натуральної шкіри тільки близько 50 % маси сировини переходить безпосередньо в шкіру, решта – побічні продукти та відходи виробництва.

Для дублення використовуються хімічні матеріали, які мають негативний вплив як на здоров'я людини так і на екологію довкілля. Особливо небезпечними в цьому відношенні є сполуки хрому, хоча хром в шкіряному виробництві застосовується тільки в найбільш безпечній і стабільній формі – у вигляді сполук хрому з валентністю III. Слід відзначити, що близько 90 % шкіри в світі виготовляється з використанням згаданих сполук хрому. Вони застосовуються в шкіряній промисловості понад 100 років через те, що є найбільш доступною, порівняно дешевою, універсальною та ефективною дубильною речовиною [18].

В традиційних технологіях виробництва натуральної шкіри [19] ефективність використання сполук хрому не перевищує 80 %, а це означає, що до 20 % оксиду хрому, який використовується під час дублення, залишається у відпрацьованих розчинах. На практиці підприємства не в змозі забезпечити необхідну ступінь очистки відпрацьованих розчинів і значна кількість сполук хрому потрапляє в стічні води [18].

Разом із відпрацьованими розчинами на заводах зростають об'єми твердих хромвміщуючих відходів, отриманих в результаті проведення механічної операції стругання, що сприяє вирівнюванню товщини шкіри по площі. Накопичування твердих відходів, що містять дубильні сполуки хрому, характерне для кожного шкіряного заводу не зважаючи на його національну приналежність.

Для обмеження використання та вмісту сполук хрому, відповідно згаданому вище «Керівництву з охорони навколишнього середовища», необхідні наступні заходи:

1. Використання альтернативних агентів дублення замість хрому або в комбінації з ним;
2. Відмова від використання шестивалентного хрому;
3. Повторне використання відпрацьованих розчинів після хромування (хромового дублення з використанням обмеженої кількості солей хрому);
4. Уникнення використання хрому, оскільки він може сорбуватися на поверхні органічних речовин різних розмірів і не випадати в осад;
5. Відмова від знищення шламів хромового дублення за допомогою спалювання, оскільки в лужному середовищі в присутності надлишку кисню можливий перехід трихвалентного хрому в більш токсичну форму – шестивалентний хром.

Аналіз статистичних даних свідчить, що шкіряна промисловість щорічно використовує 65 тис. тонн сполук хрому. За даними BLMRA (British Leather Manufacturers Research Association) з цієї кількості тільки 20 тис. тонн переходить в готові шкіри, інша частина – це відходи, серед яких 25 тис. тонн зливається з відпрацьованими рідинами. Потрапляючи після очищення у природні водойми, сполуки хрому викликають незворотні зміни в організмах тварин і рослин, впливаючи, таким чином, на біосферу і людини. В екологічному стандарті ЕКО-ТЕХ-100 допустимий вміст сполук хрому (III) в текстильних виробках, що контактують з шкірою людини, не повинно перевищувати 2,0 мг / кг (для дитячих товарів – 1,0 мг / кг), а в хромової шкірі, за традиційною технологією, вміст сполук хрому становить 7,3 мг / кг. Токсична дія сполуки хрому може проявлятися в різних алергічних реакціях, погіршенні обміну речовин, серцево-судинних функцій, зміни стану печінки, нирок тощо [20, 21].

Хром є необхідним елементом, що приймає участь у метаболізмі та обміні речовин у людини. Він включається в периферійну дію інсуліну, утилізацію глюкози, стимуляцію ферментних систем і можливо, приймає участь в стабілізації нуклеїнових кислот. Він також є кофактором при утворенні інсуліну. Доросла людина споживає за добу 52-78 мкг хрому [22].

Незважаючи на біологічну потребу в хромі, його високі концентрації токсичні. Можна виділити такі види негативного впливу хрому на організм людини (рис. 1).

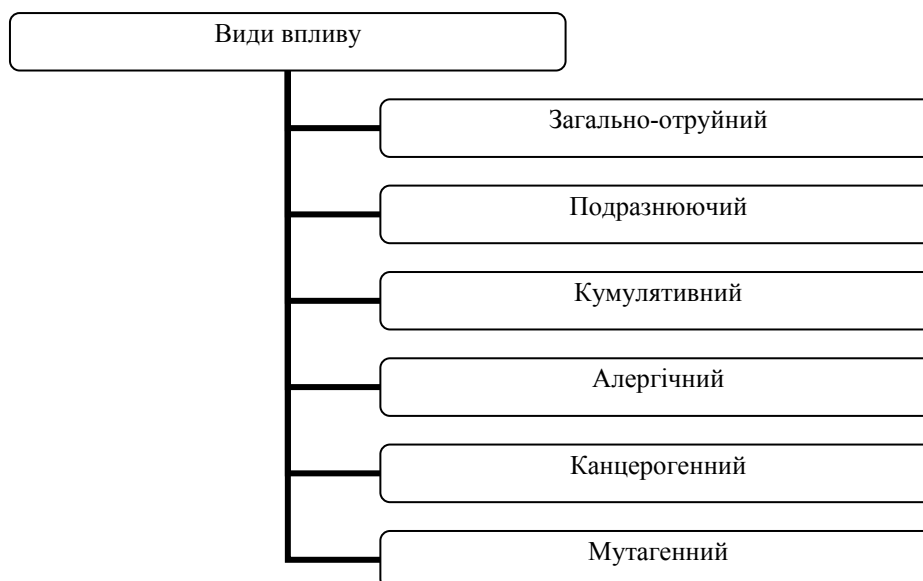


Рис. 1. Види негативного впливу хрому на людину

Враховуючи, що сполуки Cr (VI) віднесені до 1 класу небезпеки, а сполуки Cr (III) – до 3 класу [23], встановлені гранично допустимі концентрації до вмісту відповідних сполук в складі біосфери (табл. ).

Таблиця 1

**Вимоги до вміст хрому в складових біосфери**

Вміст хрому за валентністю	ГДК в складі біосфери			
	Повітря		Вода	Ґрунт
	атмосферне	робочої зони		
Cr (III)	0,025 мг/м <sup>3</sup>	1,0 мг/м <sup>3</sup>	0,5 мг/л	–
Cr (VI)	0,0015 мг/м <sup>3</sup>	0,01 мг/м <sup>3</sup>	0,05 мг/л	0,005 мг/кг

При кількості хрому в повітрі вище 0,025 мг/м<sup>3</sup> виникають глибокі ураження дихальної системи, спостерігається зниження адаптації у темряві і чутливості рогівки очей, ураження шлунково-кишкового тракту, розвиток виразкових захворювань. Особливо токсичний шестивалентний хром може викликати серйозні ураження центральної нервової системи.

Епідеміологічні та експериментальні дані щодо канцерогенності хроматів різняться, однак є данні про підвищену кількість захворюваності на рак у осіб, що контактують з хромом на виробництві [24].

Для зменшення екологічного навантаження на довкілля хромового дублення існують три базові підходи вирішення цієї проблеми [16].

*Перший* стосується раціонального використання хромових технологій, що дозволить зменшити витрати сполук хрому в процесі дублення. Підхід може бути реалізований шляхом корегування параметрів технологічних процесів (витрат солей хрому для дублення, рівня рН, температури тощо), а також шляхом використання допоміжних речовин, наприклад маскувальних агентів (мурашиної та фталевої кислот, форміату натрію) і речовин, що сприяють максимальній фіксації хрому білком (наприклад, оксид магнію та його похідні).

*Другий* підхід стосується використання хромозберігаючих технологій комбінованого дублення, які передбачають часткову заміну сполук хрому альтернативними дубителями, наприклад сполуками алюмінію (III), цирконію (IV), рослинними та синтетичними дубителями, альдегідами тощо.

*Третій* підхід – розробка і впровадження технологій безхромового дублення [25].

Найкращою альтернативою сьогодні була б реалізація третього підходу – повна заміна сполук хрому солями інших металів або органічними сполуками, що проявляють дубильну дію. Але на жаль вказані сполуки, маючи дубильну дію, не можуть забезпечити високу гідротермічну стійкість шкіри.

Отже, основні наукові дослідження в шкіряній галузі сьогодні ведуться у напрямку впровадження ресурсозбережних, екологічно орієнтованих, маловідходних, енергоощадних або інших видів технологій з повторним використанням побічних продуктів виробництва або стічних вод.

Альтернативними екологічно оощадними на сьогодні технологіями є:

- технологія комбінованого дублення, яке виконують кількома різними дубильними речовинами одночасно або в певній послідовності, наприклад сполуками хрому і рослинними дубителями (хромтанідне дублення), або солями хрому і сполуками цирконію, алюмінію, титану [26].
- застосування похідних малеїнової кислоти перед проведенням хромового дублення [27], що дає можливість знизити витрати хромового дубителя на 25 %, а ступінь вибирання його з розчину підвищити на 28 % у порівнянні з типовими технологіями.
- безхромові технології дублення голини великої рогатої худоби для отримання шкір, в тому числі ортопедичних [26];
- технології з мінімізованою витратою сполук хрому під час дублення для отримання напівфабрикату шкір для верху взуття [28];
- екологічно безпечна технологія безхромового дублення шкіряного напівфабрикату основним карбонатом цирконію [29] тощо.

Незначне застосування вітчизняними виробниками шкіри вищенаведених технологій сьогодні пов'язано не з небажанням міняти відпрацьовані технологічні схеми, а з обмеженістю вітчизняної сировинної бази перелічених хімічних матеріалів. Тому цікавим на сьогодні є напрям використання у виробництві шкір природних глинистих мінералів. Перспективність цього напрямку зумовлена екологічністю і властивостями самих природних мінералів, що володіють поліфункціональними властивостями.

Глинисті мінерали – група мінералів, головним чином шаруватих силікатів, що входять до складу глини як основна їх складова [30].

В Україні багато родовищ з багатомільйонними запасами різних мінералів. Це, насамперед, монтморилоніти і їх різновиди; слюдисті матеріали; піщані матеріали; монолітні породи. Дисперсність кристалів глинистих мінералів – це той критерій, який визначає їх основні фізико – хімічні властивості, пов'язані з ефективною поверхнею кристалів.

На сьогоднішній день у процесах виробництва натуральних шкір використовують наступні глинисті мінерали: каолін, цеоліт, бентоніт.

Найперспективнішим з мінералів на сьогодні є бентоніт, з основною складовою – монтморилонітом [30]. Бентоніти, як і будь-які глини, є трикомпонентною системою, що складається з мінерального скелета,

води і повітря. Мінеральні частинки бентонітів займають лише частину об'єму (55 – 68 %), решту об'єму складають пори, заповнені водою, і невелика кількість (2 %) повітря. Питома поверхня монтморилоніту виключно велика: вона становить зазвичай 700 – 840 м<sup>2</sup>/г. При цьому питома поверхня зовнішніх граней кристалів дорівнює 50 – 120 м<sup>2</sup>/г, інша ж поверхня формується за рахунок внутрішньо кристалічних площин, доступних для змочування водою або іншими полярними рідинами. Наявність такої великої активної поверхні призводить до появи різноманітних зв'язків між активними групами білка та хімічних матеріалів композиції.

Сучасні дослідження китайський вчених [31] встановили можливість застосування дисперсій монтморилоніту на різних технологічних стадіях виробництва шкіри і довели підвищення фізико-механічних показників готових шкір, покращення стану стічних вод шкіряних підприємств та підвищення екологічності виробництва, що є перспективним напрямом застосування монтморилоніту для обробки шкір.

Китайськими вченими підтверджена ефективність обробки хромового напівфабрикату наноконпозиційними матеріалами [32], що включають монтморилоніт, який модифіковано сполуками натрію та синтезованим в його присутності акриловим сополімером на базі мономерів: акрилової кислоти та акрилового альдегіду. В результаті суміщеного дублення напівфабрикату наноконполитом та основним сульфатом хрому (витрати 0,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) встановлено підвищення виходу дослідних шкір за товщиною, межею міцності при розтягуванні, зменшення еластичного видовження при фіксованому навантаженні. Гідротермічна стійкість та фізико-механічні показники для шкіри, що видублена з витратою наноконполиту на рівні 6,0 % та 0,5 % хромового дубителя в перерахунку на Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, дещо поступаються шкірам, що отримані з вищими до 2,0 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> витратами сполук хрому. Однак встановлено, що поглинання сполук хрому в присутності наноконполитів підвищується [33].

Автори також відмічають [33] переваги дублення шкір наноконполитом порівняно з обробкою голини акриловим полімером суміщено з хромовим дубителем практично за всіма експлуатаційними показниками. Автори доводять, що використання наноконполиту активізує утворення в структурі колагену міцних місткових зв'язків дубильними сполуками хрому і це проявляється в підвищенні температури зварювання шкіри на 17 °С порівняно зі зразками типового хромового дублення.

Обробка голини отриманими композиціями та аналіз експлуатаційних показників отриманих шкір дозволили авторам [33] зробити висновок про можливість успішного застосування розроблених композицій для отримання високоякісної шкіри з урахуванням суттєвого зменшення витрат хромового дубителя (на 75 %) у порівнянні з дубленням хромовими сполуками.

Сучасними технологіями передбачено застосування дисперсій монтморилоніту для післядубильних процесів, в якості технологічно та екологічно ефективних матеріалів для удосконалення процесу формування структури дерми і властивостей готової шкіри [34].

Додублювання шкіряного напівфабрикату органічно-мінеральним складом на основі монтморилоніту і лігносульфонату натрію сприяє зменшенню витрат рослинних дубителів та синтанів для обробки шкір і покращує ефективність формування структури дерми, що підтверджується показниками площі, товщини, об'ємного виходу і температурою зварювання [34].

Інноваційним напрямом екологізації шкіряного виробництва є застосування модифіковано монтморилоніту суміщено з дубленням хромовими сполуками [35]. При цьому забезпечується часткова заміна сполук хрому на дубленні при зменшенні на 16,7 % витрат хромового дубителя. За даним способом хромового дублення спостерігається підвищення ступеня відпрацювання робочих рідин на 14 %, інтенсифікується зв'язування сполук хрому в структурі дерми на 40 %, при цьому стабілізація структури дерми досягається комплексною взаємодією в системі «колаген – хромовий дубитель – монтморилоніт», що доведено зростанням виходу площі та товщини шкір на 4,9 % та 3,5 % відповідно. Підвищення ефективності поглинання сполук хрому обумовлено присутністю монтморилоніту, який має високорозвинену адсорбційну поверхню та інтенсифікує зв'язування сполук хрому в структурі дерми.

З екологічної точки зору, використання дисперсій монтморилоніту сприяє різкому зниженню вмісту невикористаного оксиду хрому (III), який потрапляє в стічні води шкіряних підприємств, чим покращується екологічна ситуація на виробництві та підвищується рівень безпечності готових шкір.

Отже, використання матеріалів на основі монтморилоніту є ефективним та інноваційним напрямом екологізації шкіряного виробництва, що також передбачає впровадження маловідходних та екологічно чистих технологій виробництва шкіри.

### Література

1. Мокроусова О. Р. Екологічно безпечні матеріали для шкіряного виробництва / О. Р. Мокроусова, О. В. Ковтуненко, Е. Є. Касьян // Екологічна безпека. – 2012. – № 2. – С. 93–97.
2. Переробка відходів шкіряно-хутрового виробництва : конспект лекцій за спеціальністю «Технології обробки шкіри та хутра» / упор. Г. В. Цеменко. – К. : КНУТД, 2012. – 52 с.
3. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів : монографія : в 2 ч. Ч. 1 // Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, В. П. Плавач, Е. Є. Касьян, О. Г. Жигочський ; за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2011. – 438 с.

4. Карпухина Л. И. Переработка отходов кожевенно-обувного производства: справочник / Л. И. Карпухина, А. В. Пономарева, Р. И. Чайковский. – К. : Техника, 1983. – 85 с.
5. Андреева О. А. Товарознавство шкіряно-хутрової сировини : навч. посіб. / О. А. Андреева, Г. В. Цеменко. – К. : Кондор, 2012. – 359 с.
6. Рекомендації по створенню екологічно-безпечних умов виробництва підприємств легкої та текстильної промисловості України у басейні р. Дніпро. – К. : КДУТД, 1999. – 141 с.
7. Фридлянд А. А. Дополнительная продукция из отходов кожевенного и мехового производства / А. А. Фридлянд, Г. Н. Никитин. – М. : Легкая индустрия, 1965. – 212 с.
8. Плаван В. П. Пути повышения экологичности процесса дубления кож / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, М. С. Павлова. // Экотехнологии и ресурсозбережение. – 2007. – № 3. – С. 52–56.
9. Павлова М. С. Экологический аспект химической технологии кожи / М. С. Павлова. – М. : ИТЭ Радом, 1997. – 191 с.
10. Курляндский Б. А. Общая токсикология / Б. А. Курляндский, В. А. Филова. – М. : Медицина, 2002. – 547 с.
11. Грушко Я. М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах / Я. М. Грушко. – М. : Медицина, 1972. – С. 138–145.
12. Патин С. А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана / С. А. Патин. – М. : Пищепромиздат, 1979. – С. 172.
13. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды / Ю. А. Израэль. – М. : Гидрометеоздат, 1984. – С. 289.
14. Renhwoldt R. The acute toxicity of some heavy metal ions toward benthic organisms / R. Renhwoldt, L. Lacko // Billetin of Environmental Contaminatio and Toxicology. – 1973. – Vol. 10. – P. 291–294.
15. Мур Дж. В. Хром. Химические свойства. Тяжелые металлы в природных водах / Дж. В. Мур, С. Рамамурти. – М.: Мир, 1987. – С. 72–87.
16. Cavington A. New tannages for the New Millenium / A. Cavington // JALCA. – 1989. – Vol. 93. – P. 168–183.
17. Buljan J. Mass balance in leather processing [Електронний ресурс]. – Режим доступу : [https://www.unido.org/sites/default/files/2009-05/Mass\\_balance\\_in\\_leather\\_processing\\_0.pdf](https://www.unido.org/sites/default/files/2009-05/Mass_balance_in_leather_processing_0.pdf).
18. Senior K. Chromium in the leather industry / K. Senior // World leather. – № 7. – 2000. – P. 51–55.
19. Данилкович А. Г. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : навч. посіб. / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук. – К. : Фенікс, 2007. – 312 с.
20. Паламарь В. А. Пути повышения безопасности натуральных кож / В. А. Паламарь, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат // Материалы X международной научно-практической конференции [«Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование»], (Улан-Уде, Россия, 25-30 августа 2014). – Улан-Уде : Изд-во ВСГУТУ, 2015. – С. 80–86.
21. Потебенько О. А. Шляхи підвищення екологічності процесу хромового дублення у виробництві натуральної шкіри / О. А. Потебенько, О. А. Охмат, В. А. Паламар // Науковий Вісник Мукачівського державного університету. – 2016. – № 21(16). – С. 32–37.
22. Смоляр В. И. Рациональное питание / В. И. Смоляр. – К. : Наукова думка, 1991. – 368 с.
23. Шкідливі хімічні речовини Неорганічні з'єднання V-VIII груп: довідкове видання / [Бандман А. Л., Гудзовський Г. А., Дубейковська Л. С. та ін.]; під ред. В. А. Філова. – Львів : Хімія, 1989. – 592 с.
24. Hertel R. F. Sources of exposure and biological effects of chromium / R. F. Hertel // Environmental carcinogens selected methods of analysis. – 1986. – Vol. 8. – P. 63–77.
25. Zauns R. An alternative approach to traditional chrome tanning / R. Zauns, P. Kuhm // JALCA. – 1995. – Vol. 90. – P. 177–200.
26. Плаван В. П. Наукові основи технологій органічно-мінерального дублення для виробництва шкіри та хутра з поліпшеними властивостями : автореф. дис. на здобуття наук, ступеня докт. техн. наук : спец. 05.18.18 «Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра» / В. П. Плаван. – К. : КНУТД, 2011. – 41 с.
27. Майстренко Л. А. Дослідження процесу хромового дублення із застосуванням полімерного матеріалу – похідної малеїнової кислоти / Л. А. Майстренко, О. А. Андреева, М. К. Коляда // Вісник КНУТД. – № 4. – 2013. – С. 1–11.
28. Патент 15534 Україна. № u200511472. Спосіб вироблення шкіряного напівфабрикату [Електронний ресурс]. – заяв. 02.12.2005 ; опубл. 17.07.2006, бюл. № 7. – Режим доступу : <http://uapatents.com/3-15534-sposib-viroblennya-shkiryanogo-napivfabrikatu.html>
29. Патент 2125096 Российская Федерация. № 97121279/12. Минеральный дубитель на основе соединений циркония. – заявл. 02.12.1997 ; опубл. 20.01.1999, Бюл. № 2. – 6 с.
30. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич. – К. : Наукова думка, 1988. – 248 с.
31. Zhao Y. T. Chinese developments in chrome-free and low-chrome tanning materials / Y. T. Zhao, X. C. Wang // JSLTC. – 2007. – Vol. 91. – P. 246–251.
32. Chen Y. Nanotechnologies for leather manufacturing: A review / Y. Chen, Fan and Bi Shi // JALCA. – 2011. – Vol. 106. – P. 261–273.
33. Bao Y. Preparation of acrylic resin/montmorillonite nanocomposite for leather tanning agent / Y. Bao, J. Ma, Y. L. Wang // JALCA. – 2009. – Vol. 104, Issue 10. – P. 352–358.

34. Грищенко І. М. Поліфункціональні шкіряні матеріали: монографія / І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова. – Київ : Фенікс, 2013. – 268 с.

35. Паламар В. А. Формування безпечності натуральних шкір з використанням монтморилоніту : автореф. дис. на здобуття наук, ступеня канд. техн. наук : спец. 05.18.08 «Товарознавство непродовольчих товарів» / В. А. Паламар. – К. : КНТЕУ, 2018. – 22 с.

#### References

1. Mokrousova O. R. Ekologichno bezpechni materialy dlja shkirjanogho vyrobnyctva / O. R. Mokrousova, O. V. Kovtunenka, E. Je. Kasjian // Ekologichna bezpeka. – 2012. – 2. – S. 93-97.
2. Pererobka vidkhodiv shkirjano-khutrovogho vyrobnyctva: konspekt lekciy za specialnistju «Tekhnologhiji obrobky shkiry ta khutra» / upor. Gh. V. Cemenko. – K. : KNUUD, 2012. – 52 s.
3. Ekologichno orijentovani tekhnologhiji vyrobnyctva shkirjanykh ta khutrovyykh materialiv dlja stvorennja konkurentospromozhnykh tovariv: monohrafija: v 2 ch. Ch. 1 / Ekologichno orijentovani tekhnologhiji vyrobnyctva shkirjanykh ta khutrovyykh materialiv / Danylkovych A. Gh., Lishhuk V. I., Plavan V. P., Kasjian E. Je., Zhyghocjkyj O. Gh. ; za red. A. Gh. Danylkovycha. – K. : Feniks, 2011. – 438 s.
4. Karpukhyna L. Y. Pererobka otkhodov kozhevenno-obuvnogho proyzvodstva: spravochnyk / L. Y. Karpukhyna, A. V. Ponomareva, R. Y. Chajkovskij. – K. : Tekhnika, 1983. – 85 s.
5. Andrejeva O. A. Товарознавство шкряно-хутрової сировини : навч. посіб. / O. A. Andrejeva, Gh. V. Cemenko. – K. : Kondor, 2012. – 359 s.
6. Rekomendacii po stvorennju ekologichno-bezpechnykh umov vyrobnyctva pidpryjemstv legkoi ta tekstylnoji promyslovosti Ukrainy u basejni r. Dnipro. – K. : KDUTD, 1999. – 141 s.
7. Frydljand A. A. Dopolnytel'naja produkcija yz otkhodov kozhevennogho y mekhovogho proyzvodstva / A. A. Frydljand, Gh. N. Nykytyn. – M. : Leghka yndustryja, 1965. – 212 s.
8. Plavan V. P. Puty povyshenja ekologichnosti processa dublennja kozh / Plavan V. P., Danylkovych A. Gh., Pavlova M. S. // Ekotekhnologhyy y resursozberezenye. – 2007. – 3. – S. 52-56.
9. Pavlova M. S. Ekologicheskij aspekt khymycheskoj tekhnologhyy kozhy / M. S. Pavlova. – M. : YTE Radom, 1997. – 191 s.
10. Kurljandskij B. A. Obshhaja toksykologhija / B. A. Kurljandskij, V. A. Fylova. – M. : Medycyna, 2002. – 547 s.
11. Ghrushko Ja. M. Jadovyte metally y ykh neorghanycheskye soedynenja v promyshlennykh stochnykh vodakh / Ja. M. Ghrushko. – M. : Medycyna, 1972. – S.138-145.
12. Patyn S. A. Vlyjanye zaghrjaznenja na byologhycheskye resursy y produktyvnostj myrovogho okeana / Patyn S. A. – M. : Pyshepromyzdat, 1979. – S. 172.
13. Yzraelj Ju. A. kologhija y kontrolj sostojanja pryrodnoj srody / Ju. A. Yzraelj. – M. : Ghydrometeoyzdat, 1984. – S. 289.
14. Renhwoldt R. The acute toxicity of some heavy metal ions toward benthic organisms / R. Renhwoldt, L. Lacko // Billetin of Environmental Contaminatio and Toxicology. – 1973. – Vol. 10. – P. 291-294.
15. Mur Dzh. V. Khrom. Khymycheskye svojstva. Tjazhelye metally v pryrodnykh vodakh / Dzh. V. Mur, S. Ramamurty. – M.: Myr, 1987. – S. 72-87.
16. Cavington A. New tannages for the New Millenium / A. Cavington // JALCA. – 1989. – Vol. 93. – P. 168-183.
17. Buljan J. Mass balance in leather processing [Elektronnyj resurs]. – Rezhym dostupu: [https://www.unido.org/sites/default/files/2009-05/Mass\\_balance\\_in\\_leather\\_processing\\_0.pdf](https://www.unido.org/sites/default/files/2009-05/Mass_balance_in_leather_processing_0.pdf).
18. Senior K. Chromium in the leather industry / K. Senior // World leather. – № 7. – 2000. – P. 51-55.
19. Danylkovych A. Gh. Tekhnologhija i obladnannja shkirjano-khutrovogho vyrobnyctva: navch. posib. / A. Gh. Danylkovych, V. I. Lishhuk. – K.: Feniks, 2007. – 312 s.
20. Palamar V. A. Puty povyshenja bezopasnosti naturalnykh kozh / Palamar V. A., Mokrousova O. R., Okhmat O. A. // Materyaly X mezhdunarodnoj nauchno-praktycheskoj konferencyy [«Kozha y mekh v XXI veke: tekhnologhija, kachestvo, ekologhija, obrazovanye»], (Ulan-Ude, Rossyja, 25-30 avghusta 2014). – Ulan-Ude: Yzd-vo VSGhUTU, 2015. – S. 80-86.
21. Potebenjko O. A. Shljakhy pidvyshhennja ekologichnosti procesu khromovogho dublennja u vyrobnyctvi naturalnoji shkiry / O. A. Potebenjko, O. A. Okhmat, V. A. Palamar // Naukovij Visnyk Mukachivskogho derzhavnogho universytetu. – 2016. – 21(16). – S. 32 – 37.
22. Smoljar V. Y. Racyonalnoe pytanye / V. Y. Smoljar. – K. : Naukova dumka, 1991. – 368 s.
23. Shkidlyvi khimichni rehovyny Neorghanychni zjednannja V-VIII ghrup: dovidkove vydannja / [Bandman A. L., Ghudzovskij Gh. A., Dubejkovs'ka L. S. ta in.] ; pid red. V. A. Filova. – Ljviv : Khimija, 1989. – 592 s.
24. Hertel R. F. Sources of exposure and biological effects of chromium / R. F. Hertel // Environmental carcinogens selected methods of analysis. – 1986. – Vol. 8. – P. 63-77.
25. Zauns R. An alternative approach to traditional chrome tanning / R. Zauns, P. Kuhm // JALCA. – 1995. – Vol. 90. – P.177-200.
26. Plavan V. P. Naukovi osnovy tekhnologhij orghanychno-mineralnogho dublennja dlja vyrobnyctva shkiry ta khutra z polipshenymy vlastyvjstjamy : avtoref. dys. na zdobuttja nauk, stupenja dokt. tekhn. nauk : spec. 05.18.18 «Tekhnologhija vzuttja, shkirjanykh vyrobiv i khutra» / V. P. Plavan. – K. : KNUUD, 2011. – 41 s.
27. Majstrenko L. A. Doslidzhennja procesu khromovogho dublennja iz zastosuvannjam polimernogho materialu – pokhidnoji malejinovoji kysloty / L. A. Majstrenko, O. A. Andrejeva, M. K. Koljada // Visnyk KNUUD. – 4. – 2013. – S. 1-11.
28. Sposib vyrobennja shkirjanogho napivfabrykatu: patent 15534 Ukrainina. № u200511472; zavjal. 02.12.2005; opubl. 17.07.2006, Bjul. № 7 [Elektronnyj resurs]. – Rezhym dostupu : <http://uapatents.com/3-15534-sposib-vyroblennja-shkiryanogo-napivfabrikatu.html>
29. Myneral'nij dubytelj na osnovie soedynenij cyrkonija: patent 2125096 Rosyjskaja Federacija. № 97121279/12; zavjavl. 02.12.1997; opubl. 20.01.1999, Bjul. – 2. – 6 s.
30. Tarasevych Ju. Y. Stroenye y khymija poverkhnosti sloystykh sylykatov / Ju. Y. Tarasevych. – K. : Naukova dumka, 1988. – 248 s.
31. Zhao Y. T. Chinese developments in chrome-free and low-chrome tanning materials / Y. T. Zhao, X. C. Wang // JSLTC. – 2007. – Vol. 91. – P. 246-251.
32. Chen Y. Nanotechnologies for leather manufacturing: A review / Y. Chen, Fan and Bi Shi // JALCA. – 2011. – Vol. 106. – P. 261-273.
33. Bao Y. Preparation of acrylic resin/montmorillonite nanocomposite for leather tanning agent / Y. Bao, J. Ma, Y. L. Wangi // JALCA. – 2009. – Vol. 104, Issue 10. – P. 352-358.
34. Ghryshhenko I. M. Polifunkcionaljni shkirjani materialy: monohrafija / I. M. Ghryshhenko, A. Gh. Danylkovych, O. R. Mokrousova. – Kyjiv: Feniks, 2013. – 268 s.
35. Palamar V. A. Formuvannja bezpechnosti naturalnykh shkir z vykorystannjam montmorylonitu : avtoref. dys. na zdobuttja nauk, stupenja kand. tekhn. nauk : spec. 05.18.08 «Товарознавство непродовольчих товарів» / V. A. Palamar. – K. : KNTU, 2018. – 22 s.

Рецензія/Peer review : 12.9.2018 р.

Надрукована/Printed : 20.9.2018 р.  
Рецензент: д.т.н., проф. Касьян Е.С.