

ДАНИЛКОВИЧ АНАТОЛІЙ

Київський національний університет технологій та дизайн

<https://orcid.org/0000-0002-5707-0419>e-mail: ag101@ukr.net**ОХМАТ ОЛЕНА**

Київський національний університет технологій та дизайн

<https://orcid.org/0000-0003-0927-8706>e-mail: oxmat.ou@knu.edu.ua

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОЧИЩЕННЯ ДОДУБЛЮВАЛЬНО-НАПОВНЮВАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

Проведено дослідження процесу очищення відпрацьованого додублювально-наповнювального розчину у виробництві еластичної шкіри з використанням коагуляційно-флокуляційних реагентів. Проведено математичне планування поетапного дослідження процесу комплексного очищення відпрацьованого розчину і визначені оптимальні значення показників його якості. Багатокритеріальною оптимізацією процесу очищення відпрацьованого розчину з використанням функції бажаності Харрінгтона встановлено витрати коагулянту сульфату алюмінію і флокулянтів полігексаметиленгуанідину кристалічного та його ацетату. Для очищення одного dm^3 відпрацьованого розчину рекомендовано коагулянту 0,5 г та флокулянтів 0,72 і 0,6 г відповідно. Проведені дослідження свідчать про відповідність отриманої води над осадом за вмістом mg/dm^3 загального хрому і заліза, алюмінію, мanganу, міді ДСТУ ISO 11885:2019.

Ключові слова: відпрацьований додублювально-наповнювальний розчин, еластична шкіра, коагулянт, флокулянт, математичне планування, багатокритеріальна оптимізація.

DANYLKOYCH ANATOLIY, OKHMAT OLENA

Kyiv National University of Technologies and Design

COLLOID-CHEMICAL ASPECTS OF POST-TANNING AND FILLING SOLUTION PURIFICATION

This study investigates the purification of spent retanning and filling solutions used in the production of flexible leather, employing coagulation-flocculation reagents. Mathematical planning was used to design a multi-stage study of the complex purification process for the spent solution, and optimal quality parameters were determined. The DBSCAN method, with parameters set at epsilon 0.195 and min_point 2, was used to exclude outliers, which were considered experiments with anomalous values. As a result of mathematical modeling, 375 possible analytical dependencies of the 1st to 3rd order were obtained for each output variable based on the F-ratio from all possible combinations of process parameters. This led to the development of a mathematical model for the quality indicators of spent solution purification as a function of the consumption of the coagulant, aluminum sulfate, and the flocculants, crystalline polyhexamethyleneguanidine and its acetate. Based on the analytical dependencies of this model, the reagent consumption was optimized using the Harrington desirability function. To determine the optimal doses of coagulant and flocculants, a modified stationary Niva (Norway) coagulation test unit with six beakers (88 mm in diameter, 1 dm^3 in volume) was used. Multicriteria optimization of the spent solution purification process with the Harrington desirability function established the required consumption of aluminum sulfate coagulant and the flocculants, crystalline polyhexamethyleneguanidine and its acetate. For the purification of 1 dm^3 of the spent solution, the recommended doses are 0.5 g of coagulant and 0.72 g and 0.6 g of the respective flocculants.

The research indicates that the treated water (supernatant) conforms to the established standards for dry residue (MVV 081/12-0109-03), suspended solids (KND 211.1.4.039-95), and total chromium, iron, aluminum, manganese, and copper content (DSTU ISO 11885:2019).

Keywords: spent retanning and filling solution, flexible leather, coagulant, flocculant, mathematical planning, multicriteria optimization.

Стаття надійшла до редакції / Received 11.09.2025

Прийнята до друку / Accepted 10.11.2025

Постановка проблеми

При удосконаленні існуючих та розробленні інноваційних технологій хімічного виробництва матеріалів різного виду значна увага має приділятися мінімізації їх техногенності [1]. В першу чергу це стосується виробництва шкіри, технологій які характеризуються багатостадійністю, використанням значної кількості хімічних реагентів різного складу, значною їх концентрацією у відпрацьованих розчинах [2]. Слід відзначити, що вміст забруднюючих речовин у стічних водах суттєво залежить від колоїдно-хімічних особливостей технологічних процесів на кожній стадії виробництва шкіри та її виду. Якщо на стадії підготовчих процесів відпрацьовані розчини мають високий вміст нерозчинних органічних і мінеральних речовин, водорозчинних протеїнів та деградованих залишків кератину, то наступні стадії відзначаються значним вмістом речовин органічної і мінеральної природи, що не прореагували. У зв'язку з цим першочерговим завданням сучасного інноваційного виробництва є мінімізація екологічної небезпеки відпрацьованих технологічних розчинів, що досягається використанням комплексу механічних, фізико-хімічних, біологічних та інших методів їх очищення. З цією метою застосовується широкий асортимент хімічних реагентів – коагулянтів, флокулянтів та інших матеріалів різного хімічного складу. При цьому розроблення ефективних методів комплексного очищення відпрацьованих розчинів передбачає дослідження механізму їх дії з врахуванням особливостей конкретної технології виробництва.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій

Для очищення відпрацьованих висококонцентрованих розчинів шкіряного виробництва використовується сукупність різних варіантів очищення, які враховують фізико-хімічні особливості їх технологічних стадій [3]. Це обумовлено високим вмістом забруднювачів у відпрацьованих технологічних розчинах шкіряного виробництва [4], зокрема, mg/dm^3 : диспергованих речовин – до 10000, шерсті – до 50,

сульфідів – до 300, поверхнево-активних речовин – до 250, йонів хрому (III) – до 150, жирових речовин – до 600, органічних речовин за хімічним і біологічним споживанням кисню за п'ять годин відповідно (ХСК) і (БСК-5) – до 6000 та 1500, рН загальних стічних вод досягає 11,5. При цьому суттєву частину токсичних сполук становлять неорганічні речовини хрому, хлоридів, сульфідів, сульфатів та інші [5]. У зв'язку з цим існуючі комплексні методи очищення відпрацьованих технологічних розчинів шкіряного і хутрового виробництва не забезпечують бажаної якості стічних вод [6, 7]. Для попереднього очищення відпрацьованих стоків шкіряного виробництва з високим вмістом сульфідів запропонований флотаційний метод [8], який забезпечує видалення завислих речовин на 90–98 %. Наведена технологічна схема очищення стічних вод шкіряного заводу, що включає безнапірні фільтраційні установки, електрокоагулятори-флотатори, зневоднення флотаційного шлам. При цьому концентрація сульфідів зменшується в $1,6 \cdot 10^3$ раз. Авторами роботи [9] проведено дослідження флотаційного очищення стічної води шкіряного виробництва з використанням катіонних ПАВ. При цьому найбільш ефективним реагентом виявився бромід гексадецилперидиній. Сорбційний метод очищення відпрацьованих розчинів шкіряного і хутрового виробництва наведений в роботі [10]. З цією метою використаний природний алюмосилікат – глауконіт [11], що включає, мас. %: SiO_2 44–56, Al_2O_3 3–22, Fe_2O_3 до 27, FeO до 8, MgO до 10, K_2O до 10, H_2O 4–10. При цьому залежно від складу глауконіту ступінь очищення відпрацьованих розчинів від йонів хрому (III) може становити 80–95 %. Автори робіт [12, 13] розробили технологію комплексного очищення стічних вод шкіряного виробництва, що передбачає після механічного очищення та флотації біохімічне оброблення у відсутності кисню і використання мембранного біореактора. При цьому відпрацьовані стічні води поступають у мембранний біореактор зі зменшеними показниками ХСК та БСК відповідно у 8,8 і 17,0 раз після біологічного очищення. Розроблена технологія попереднього очищення стічних вод шкіряного виробництва [14], що включає безнапірну флотацію, біокоагуляцію і флотацію, дає можливість зменшити забрудненість відпрацьованих стоків за ХСК в 17,0–20,0 раз, за концентрацією амонійного азоту в 25–50 раз і завислих речовин в 14,3–20,0 раз.

Методи ефективного видалення сполук хрому з відпрацьованих розчинів виробництва шкіри – електрокоагуляції та хімічного осадження розглядаються у роботі [15]. Зокрема, у першому випадку при використанні електродів алюмінію і заліза вміст сполук хрому може зменшуватись відповідно на 97,8 і 90,3 %, а у другому випадку після хімічного осадження – на 99,7 %. Альтернативою цим методам очищення відпрацьованих технологічних розчинів шкіряного виробництва можуть бути методи коагуляції-флокуляції. При цьому передбачається використання гідроксиду кальцію, хлориду заліза і сульфатів алюмінію та заліза [16]. Для флокуляції передбачається використання хімічно активного реагенту – катіонного поліакриламід у [17]. Комплексна двох стадійна технологія очищення відпрацьованих розчинів при виробництві шкіри передбачає використання електрохімічного і коагуляційно-флотаційного методів наведені у роботі [18]. Це дало можливість зменшити у відпрацьованих розчинах вміст забруднювачів, %: сірководню – 99,15; сполук хрому – 99,84; сульфідів – 77,38; хлоридів – 10,98; фосфатів – 62,22; ХСК – 91,19.

Отже, слід відзначити наявність великої кількості рекомендованих методів комплексного очищення стічних вод підприємств шкіряного і хутрового виробництва. У зв'язку з цим виникає об'єктивна необхідність у пошуку нових активних хімічних реагентів, дослідження механізму їх дії та розробленні раціональних методів використання для ефективного очищення відпрацьованих технологічних стоків та зменшення їх техногенності.

Метою дослідження є розроблення технології очищення відпрацьованих розчинів після додублювання-наповнювання хромового напівфабрикату коагуляційно-флокуляційним методом з використанням математичного моделювання та оптимізації шляхом згортання показників якості цього процесу.

Виклад основного матеріалу

Для дослідження використано відпрацьований розчин дослідної технології після стадій додублювання-наповнювання напівфабрикату хромового дублення у виробництві еластичних шкір для верху взуття. Характеристики дослідженого розчину наведені в таблиці 1. При цьому досліджуваний розчин характеризувався рН = 3,8, ХСК 12000 мг О/дм³ при нормативних значеннях відповідно 6,5–9,0 за ДСТУ 4077-2001 та 500 мг О/дм³ ДСТУ ISO 6060:2003.

Таблиця 1

Характеристика зразка відпрацьованого розчину

Показник, мг/дм ³	Значення	Норма*	Нормативний документ
Завислі (дисперговані) речовини	843	300	КНД 211.1.4.039-95
Сульфати	9513	380	МВВ 081/12-0007-05
Хлориди	1587	240	МВВ 081/12-0004-01
Амоній	39	20	ДСТУ ISO 7150-1:2003
Хром загальний	36,88	2,3	ДСТУ ISO 11885:2019
Залізо загальне	10	0,5	ДСТУ ISO 11885:2019
Алюміній	10,79	2,72	ДСТУ ISO 11885:2019
Манган	2,28	0,68	ДСТУ ISO 11885:2019
Мідь	0,52	0,3	ДСТУ ISO 11885:2019
Сухий залишок	16130	1000	МВВ 081/12-0109-03

Примітка. *Розпорядження № 1879 від 12.10.2011. Правила приймання стічних вод від абонентів у систему каналізації м. Києва.

Як видно з наведеної таблиці всі показники зразка відпрацьованого технологічного розчину суттєво перевищують нормативні значення, особливо це стосується сульфатів і ХСК, які є відповідно більшими за нормативні значення в 25,0 та 24,0 рази. При дослідженні використано:

- коагулянт – розчин $Al_2(SO_4)_3$ концентрацією 25 г/дм³;
- флокулянти – 5 % розчини полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) кристалічного, його ацетату і реагенту П228, отриманого в лабораторії кафедри органічної хімії та технології органічних виробництв Національного технічного університету України «КПІ імені Ігоря Сікорського». Реагент П228 отриманий в результаті послідовної деструкції відходів поліетилентерефталату під дією моноетаноламіну та гліцерину за температури 180–200 °С як суміш олігомерів терефталевої кислоти та поліолів з кінцевими амонійними групами;
- 60 % розчин кристалічного КОН як регулятор рН відпрацьованого технологічного розчину.

Для встановлення оптимальних витрат коагулянту і флокулянтів застосовано метод пробної коагуляції з використанням модифікованої стаціонарної установки Niva (Норвегія) з 6-ма стаканами діаметром 88 мм і об'ємом один дм³. Для приготування досліджуваних проб в стакани установки наливали по 0,5 дм³ відпрацьованого технологічного розчину і рН доводили розчином КОН до 10. Для вимірювання рН отриманих розчинів використовували універсальний йометр AI-125 (Україна). Розчини коагулянту і флокулянти додавали до кожного зразка відповідно з планом експерименту (таблиця 4). У подальшому отриманий розчин інтенсивно перемішували одну хвилину, потім протягом 20 хв перемішували повільно і відстоювався 10 хв. Для дослідження мутності розчинів використано стаціонарний мутномір CyberScan TB 1000 (США). Оптичну густину зразків розчину встановлювали на спектрофотометрі ULAB 101 (Китай) за методикою [19].

Оскільки на якість коагуляційно-флокуляційного процесу суттєво впливає концентрація хімічних реагентів, то при попередніх дослідженнях відпрацьованих додублювально-наповнювальних розчинів їх змінювали в широких межах. При цьому апріорними дослідженнями встановлено вищу ефективність у 1,5 рази коагулянту $Al_2(SO_4)_3$ порівняно з $FeCl_3$ за максимальної їх витрати (1,0 г/дм³) в присутності тієї ж дози флокулянту ПГМГ кристалічного (0,5 г/дм³) [20]. Це також обумовлено тим, що коагулянти на основі заліза додатково взаємодіють з органічними сполуками, утворюючи розчинні сильно забарвлені комплекси. Інтервали обмеження параметрів досліджуваних реагентів коагуляційно-флокуляційного процесу наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Обмеження на параметри

Фактор	Коагулянт, мл	Флокулянт, мл		
	$X_1 - Al_2(SO_4)_3$	X_2 – ПГМГ кристалічний	X_3 – ПГМГ-ацетат кристалічний	X_4 – П228
$X_i^{\min}$	0	4	2	2
$X_i^{\max}$	10	10	6	6

Примітка. $X_i^{\min}$, $X_i^{\max}$ – мінімальні та максимальні значення i -го параметру

Відомо [21], що за незначної кривизни, яку має поверхня відгуку, фактори експерименту варіюються на двох рівнях при використанні плану повного факторного експерименту (ПФЕ). Тому експериментальні дослідження виконані у три етапи (таблиця 3) з використанням на кожному етапі окремого плану ПФЕ (таблиця 4). При цьому на кожному етапі досліджено вплив коагулянту $Al_2(SO_4)_3$ і одного з флокулянтів при початковому рН 10 аналізованого розчину. Водночас необхідну точність і статистичну достовірність результатів дослідження встановлювали мінімізацією кількості дослідів при одночасному варіюванні декількох параметрів та коригуванні пошуку оптимальних умов після кожної серії експерименту [22]. Такі плани дозволяють описати область екстремуму математичними моделями першого порядку.

Таблиця 3

Етапи експериментальних досліджень

Етап	Досліджувані параметри	
	Коагулянт	Флокулянт
1	$Al_2(SO_4)_3$	ПГМГ кристалічний
2	Також	ПГМГ- ацетат кристалічний
3	– « –	П228

Для реалізації ПФЕ здійснена нормалізація реагентних параметрів за формулою:

$$\bar{x}_i = \left(\frac{2X_i - X_{i, \max}^{\min}}{X_{i, \max}^{\min} - X_{i, \min}^{\max} + 1} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

де $\bar{x}_i$ та X_i – кодоване і натуральне значення i -го параметру відповідно.

Для підвищення точності результатів очищення відпрацьованих додублювально-наповнювальних розчинів використано нелінійні моделі з постановкою дослідів у центрі плану з кодованим значенням «0,5» (таблиця 4). При цьому параметри експерименту кодували наступним чином: значення «0» і «1» надавали відповідно мінімальному ($x_{\min}$) та максимальному ($x_{\max}$) значенням параметрів, а «0,5» – середньому їх значенню (x_i , де $i = \overline{1,4}$). Якість коагуляційно-флокуляційного процесу очищення відпрацьованих технологічних розчинів визначали за показниками: y_1 – каламутність, НОК; y_2 – рН води над осадом, одиниць рН; y_3 – оптична густина очищеної води при $\lambda = 400$ нм; y_4 – об'єм осаду, см^3 .

Таблиця 4

План поетапного дослідження та отримані результати

Етап	Дослід	Кодовані значення досліджуваних параметрів				Результати експерименту			
		x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4
1	1	0	0			1,02	8,2	0,215	91,2
	2	0,5	0			–	–	–	–
	3	1	0			133,0	8,5	1,903	73,0
	4	0	0,5			–	–	–	–
	5	0,5	0,5			2,45	8,7	0,191	121,6
	6	1	0,5			35,2	8	1,809	6,1
	7	0	1			–	–	–	–
	8	0,5	1			3,15	7,8	0,213	121,6
	9	1	1			1,36	7,7	0,713	103,4
2	10	0		0		35,1	7,2	1,811	6,1
	11	0,5		0		38,8	8,2	1,247	60,8
	12	1		0		6,25	8,4	0,763	121,6
	13	0		0,5		–	–	–	–
	14	0,5		0,5		14,1	8,5	0,789	103,4
	15	1		0,5		7,88	8,2	0,861	60,8
	16	0		1		–	–	–	–
	17	0,5		1		39,2	7,1	1,864	6,1
	18	1		1		3,44	7,8	0,303	91,2
3	19	0			0	2,2	7,9	0,211	79,1
	20	0,5			0	5,96	8,6	0,199	73,0
	21	1			0	–	–	–	–
	22	0			0,5	–	–	–	–
	23	0,5			0,5	4,88	8,4	0,263	127,7
	24	1			0,5	4,89	8,6	0,148	91,2
	25	0			1	82,2	7,8	1,503	91,2
	26	0,5			1	11,7	8,4	0,288	60,8
	27	1			1	5,65	5,65	0,205	121,6

Примітка. Прочерки – нереалізовані досліді

За методом DBSCAN зі знайденими параметрами ($\epsilon = 0,195$; $\min_point = 2$) виключені викиди, досліді яких помічені в плані експерименту червоним кольором. При цьому отримано два кластери, що включають параметри дослідів плану експерименту та їх результати – перший наведений синім кольором, другий – решта дослідів, яких у п'ять разів більше. У подальшому всі розрахунки моделювання коагуляційно-флокуляційного процесу та оптимізації його якості процесу очищення відпрацьованого розчину проводили з використанням дослідів другого кластеру.

Для моделювання коагуляційно-флокуляційного процесу за МНК [23] знаходили найкращі моделі за F -відношенням з 375 можливих 1–3 порядків, що отримувались із усіх можливих комбінацій по 2, 3 та 4 параметрів процесу, а також з вихідною змінною y , $1/y$, $\ln(y)$. Отримана математична модель коагуляційно-флокуляційного процесу очищення відпрацьованого додублювально-наповнювального розчину має вигляд:

$$\begin{cases} \hat{y}_1 = 1/(0,8730355 - 1,3316372x_1 + 0,1436068x_2 + 0,3131024x_1x_2 + 1,1788779x_1^2 - 0,48463403x_2^2) \\ \hat{y}_2 = 1/(0,1211201 - 0,0306684x_1 + 0,0013401x_2 - 0,0019395x_1x_2 + 0,0235153x_1^2 + 0,0161701x_2^2) \\ \hat{y}_3 = 0,9301693 - 0,0342368x_1 + 0,8205423x_3 - 0,2599451x_1x_3 + 0,0120984x_1^2 - 1,2275927x_3^2 \\ \hat{y}_4 = \exp(4,4963636 + 0,1336354x_1 + 0,1783521x_2) \end{cases} \quad (1)$$

з F -відношенням (7,7; 2,06; 2,8; 1,06),

Наведена математична модель (1) використана для оптимізації дослідженого коагуляційно-флокуляційного процесу за функцією бажаності Харрінгтона:

$$\Phi = \sqrt[4]{d_1 d_2 d_3 d_4},$$

де d_i – часткові функції бажаності i -го показника y_i , що набуває значення в інтервалі $[0; 1]$ і розраховується за [24].

Максимум функції бажаності визначали за методом сканування в межах зміни параметрів $[0, 1]$ з точністю пошуку 0,01. При цьому якісні показники коагуляційно-флокуляційного процесу очищення відпрацьованих розчинів мають відповідно кращі та гірші значення: $y_1 - 1, 10$; $y_2 - 9, 7$; $y_3 - 0,132, 1,903$; $y_4 - 120, 60$. В результаті отримано координати оптимальних значень параметрів: $x_1 = 10,0$; $x_2 = 7,18$; $x_3 = 6,0$; $x_4 = 0$, які забезпечують наступні значення показників якості дослідженого процесу: $y_1 = 1,23$ НОК, $y_2 = 8,5$ од. рН, $y_3 = 0,263$ при $\lambda = 400$ нм, $y_4 = 112,5$ см³. Разом з там, значення функції бажаності $D = 0,81$ при кількості її розрахунків $0,1 \cdot 10^9$.

Отже, експериментальними дослідженнями встановлено, що для очищення додублювально-наповнювальних відпрацьованих розчинів виробництва еластичних шкір раціонально застосовувати сумісне використання коагулянту сульфату алюмінію з флокулянтами полігексаметиленгуанідином кристалічним та його ацетатом. При цьому для очищення одного дм³ відпрацьованого технологічного розчину оптимальне значення коагулянту складає 20 мл при концентрації 25 г/дм³ з додаванням флокулянтів відповідно 14,4 та 12 мл при їх концентрації 50 г/дм³. Результатом очищення відпрацьованого додублювально-наповнювального розчину є отримання з одного дм³ 225 см³ осаду в колоїдному стані з сухим залишком 31,35 г і води оптичної густини 0,263 при λ 400 нм і рН 8,5.

Висновки

Проведено дослідження процесу очищення відпрацьованого додублювально-наповнювальних розчинів у виробництві еластичної шкіри з використанням коагуляційно-флокуляційних реагентів. Проведено математичне планування поетапного дослідження процесу комплексного очищення відпрацьованого розчину і визначені оптимальні значення показників його якості. Багатокритеріальною оптимізацією процесу очищення відпрацьованого розчину з використанням функції бажаності Харрінгтона встановлено витрати коагулянту сульфату алюмінію і флокулянтів полігексаметиленгуанідину кристалічного та його ацетату. Для очищення 1 дм³ відпрацьованого розчину рекомендовано коагулянту 0,5 г та флокулянтів 0,72 і 0,6 г відповідно. Проведені дослідження свідчать про відповідність отриманої води над осадом за вмістом мг/дм³ сухого залишку МВВ 081/12-0109-03, завислих речовин КНД 211.1.4.039-95 та загального хрому і заліза, алюмінію, мангану, міді ДСТУ ISO 11885:2019.

Література

1. Aboulhassan, M. A., Harif, S., Souabi, S., & Yaacoubi, A. (2021). Efficient and sustainable treatment of industrial wastewater using a tannin-based polymer. *International Journal of Sustainable Engineering*, 14(6), 1943–1949. <https://doi.org/10.1080/19397038.2021.1972181>
2. Абрамова, А. О., Запорожець, Ю. А., & Мердох, С. Л. (2021). Розробка статистичної моделі процесу хімічної технології методом повного факторного експерименту. КІП ім. Ігоря Сікорського.
3. Danylkovych, A., Korotych, O. (2019). Optimization of leather filling composition containing SiO₂. *Journal of the ALCA*, 114(9), 333–343. <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/14143>
4. Danylkovych, A., Sanginova, O., Tolstopalova, N., Obushenko, T., & Yavorskiy, D. (2024). Coagulation and flocculation effects in the purification of tannery waste solutions. *Technologies and engineering*, 25(6), 2. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.6.2>
5. Данилкович, А. Г., & Злотенко, Б. М. (2017). Метод найменших квадратів у матричній формі. У *Методологія наукових досліджень з основами інтелектуальної власності* (с. 122–152). Фенікс.
6. Ferreira, M. J., Almeida, M., Pinho, S. C., & Neves, A. A. (2002). lternative treatments for footwear industry liquid effluents. Part 1: Classical approach. *Society of Leather Technologists and Chemists*, 86(3), 96–100.
7. Haddad, K., Hantous, A., Chaghtmi, R., & et al. (2022). Industrial dye removal from tannery wastewater by using biochar produced from tannery fleshing waste: a road to circular economy. *Comptes Rendus. Chimie*, 25(S2), 43–60. <https://doi.org/10.5802/crchim.148>
8. Hu, Q., Bin, L., Li, P., & et al. (2021). Highly efficient removal of dyes from wastewater over a wide range of pH value by a self-adaption adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115719. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115719>
9. Kumar, R., Basu, A., Bishayee, B., & et al. (2023). Management of tannery waste effluents towards the reclamation of clean water using an integrated membrane system: A state-of-the-art review. *Environmental Research*, 229, 115881. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115881>
10. Mella, B., Glanert, A. C. C., & Gutterres, M. (2013). Removal of chromium from tanning wastewater by chemical precipitation and electrocoagulation. У *XXXII Congress of the IULTCS*.
11. Mim, S., Hashem, M. A., & Maoya, M. (2024). Adsorption-oxidation process for dyestuff removal from tannery wastewater. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 21, 100911. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100911>
12. Minghua, L., Hualong, Z., & Huaiyu, Z. (2006). Recovery of chromium (III) from chrome tanning wastewater by precipitation and adsorption processes. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 90(5), 183–187.
13. Набіванець, Б. Й., Сухан, В. В., & Калабіна, Л. В. (1996). Аналітична хімія природного середовища. Либідь.
14. Обушенко, Т. І., Толстопалова, Н. М., Сангінова, О. В., & Мацюк, К. В. (2024). Дослідження флотаційного очищення стічних вод шкіряного виробництва. *Вчені записки Таврійського національного*

університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки, 35(2), 252–257. https://www.tech.vernadskyjournals.in.ua/journals/2024/2_2024/36.pdf

15. Саблій, Л. А. (2013). *Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод*: монографія. НУВГП.
16. Саблій, Л. А. (2013). Очищення стічних вод шкіряних заводів. *Технології та дизайн*, 4(9), 1–6.
17. Саблій, Л. А., Бунчак, О. М., & Плавач, В. П. (2013). Попереднє очищення стічних вод шкіряних заводів фізико-хімічними методами. *Вісник КНУТД*, (1), 117–122.
18. Sabliy, L., Kuzminskiy, Y., Zhukova, V., Kozar, M., & Sobczuk, H. (2019). New approaches in biological wastewater treatment aimed at removal of organic matter and nutrients. *Ecological Chemistry and Engineering*, 26(2), 331–343. <https://doi.org/10.1515/eces-2019-0023>
19. Sachidhanandham, A., & Periyasamy, A. P. (2020). Environmentally friendly wastewater treatment methods for the textile industry. *У Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications* (с. 1–40). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11155-7_54-1
20. Scholz, W., Taylor, N., & Hill, K. (2009). Wastewater treatment at Simona in China. *Leather International*, 211(4791), 14, 16, 18.
21. Sivaram, N. M., & Barik, D. (2019). Toxic waste from leather industries. *У Energy from toxic organic waste for heat and power generation* (с. 55–67). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102528-4.00005-5>
22. Статюха, Г. О., Складанний, Д. М., & Бондаренко, О. С. (2011). *Вступ до планування оптимального експерименту*. ІВЦ «Політехніка».
23. Василінич, Т. М. (2011). Дослідження ефективності очищення стоків шкіряного виробництва природними адсорбентами. *Вісник ХНУ*, (11), 154–157.
24. Штепа, В. М., Плавач, В. П., Заєць, Н. А., Коляда, М. К., & Криницька, Н. (2020). Комбінована технологія обробки стоків шкіряного виробництва. *Вісник КНУТД*, 5(150), 83–90. <https://doi.org/10.30857/1813-6796.2020.5.8>

References

1. Aboulhassan, M. A., Harif, S., Souabi, S., & Yaacoubi, A. (2021). Efficient and sustainable treatment of industrial wastewater using a tannin-based polymer. *International Journal of Sustainable Engineering*, 14(6), 1943–1949. <https://doi.org/10.1080/19397038.2021.1972181>
2. Abramova, A. O., Zaporozhets, Yu. A., & Merdukh, S. L. (2021). Rozrobka statystychnoi modeli protsesu khimichnoi tekhnolohii metodom povnoho faktornoho eksperymentu. KPI im. Ihorii Sikorskoho.
3. Danylkovych, A., Korotych, O. (2019). Optimization of leather filling composition containing SiO₂. *Journal of the ALCA*, 114(9), 333–343. <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/14143>
4. Danylkovych, A., Sanginova, O., Tolstopalova, N., Obushenko, T., & Yavorskiy, D. (2024). Coagulation and flocculation effects in the purification of tannery waste solutions. *Technologies and engineering*, 25(6), 2. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.6.2>
5. Danylkovych, A. H., & Zlotenko, B. M. (2017). Metod naimenshykh kvadrativ u matrychnii formi. *U Metodolohii naukovykh doslidzhen z osnovamy intelektualnoi vlasnosti* (s. 122–152). Feniks.
6. Ferreira, M. J., Almeida, M., Pinho, S. C., & Neves, A. A. (2002). Iternative treatments for footwear industry liquid effluents. Part 1: Classical approach. *Society of Leather Technologists and Chemists*, 86(3), 96–100.
7. Haddad, K., Hantous, A., Chagtm, R., & et al. (2022). Industrial dye removal from tannery wastewater by using biochar produced from tannery fleshing waste: a road to circular economy. *Comptes Rendus. Chimie*, 25(S2), 43–60. <https://doi.org/10.5802/crchim.148>
8. Hu, Q., Bin, L., Li, P., & et al. (2021). Highly efficient removal of dyes from wastewater over a wide range of pH value by a self-adaption adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115719. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115719>
9. Kumar, R., Basu, A., Bishayee, B., & et al. (2023). Management of tannery waste effluents towards the reclamation of clean water using an integrated membrane system: A state-of-the-art review. *Environmental Research*, 229, 115881. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115881>
10. Mella, B., Glanert, A. C. C., & Gutterres, M. (2013). Removal of chromium from tanning wastewater by chemical precipitation and electrocoagulation. *У XXXII Congress of the IULTCS*.
11. Mim, S., Hashem, M. A., & Maoya, M. (2024). Adsorption-oxidation process for dyestuff removal from tannery wastewater. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 21, 100911. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100911>
12. Minghua, L., Hualong, Z., & Huaiyu, Z. (2006). Recovery of chromium (III) from chrome tanning wastewater by precipitation and adsorption processes. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 90(5), 183–187.
13. Nabivanets, B. Y., Sukhan, V. V., & Kalabina, L. V. (1996). Analitichna khimiia pryrodnoho seredovyscha. Lybid.
14. Obushenko, T. I., Tolstopalova, N. M., Sanhinova, O. V., & Matsiuk, K. V. (2024). Doslidzhennia flotatsiinocho ochyshchennia stichnykh vod shkirianoho vyrobnytstva. *Vcheni zapysky Tavriiskoho natsionalnoho universytetu imeni V. I. Vernadskoho. Serii: Tekhnichni nauky*, 35(2), 252–257. https://www.tech.vernadskyjournals.in.ua/journals/2024/2_2024/36.pdf
15. Sabliy, L. A. (2013). Fyzyko-khimichne ta biolohichne ochyshchennia vysokokontsentryovanykh stichnykh vod: monohrafiia. NUVHP.
16. Sabliy, L. A. (2013). Ochyshchennia stichnykh vod shkirianykh zavodiv. *Tekhnolohii ta dyzain*, 4(9), 1–6.
17. Sabliy, L. A., Bunchak, O. M., & Plavan, V. P. (2013). Poperednie ochyshchennia stichnykh vod shkirianykh zavodiv fizyko-khimichnyimi metodami. *Visnyk KNUITD*, (1), 117–122.
18. Sabliy, L., Kuzminskiy, Y., Zhukova, V., Kozar, M., & Sobczuk, H. (2019). New approaches in biological wastewater treatment aimed at removal of organic matter and nutrients. *Ecological Chemistry and Engineering*, 26(2), 331–343. <https://doi.org/10.1515/eces-2019-0023>
19. Sachidhanandham, A., & Periyasamy, A. P. (2020). Environmentally friendly wastewater treatment methods for the textile industry. *У Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications* (с. 1–40). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11155-7_54-1
20. Scholz, W., Taylor, N., & Hill, K. (2009). Wastewater treatment at Simona in China. *Leather International*, 211(4791), 14, 16, 18.
21. Sivaram, N. M., & Barik, D. (2019). Toxic waste from leather industries. *У Energy from toxic organic waste for heat and power generation* (с. 55–67). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102528-4.00005-5>
22. Statyukha, H. O., Skladannyi, D. M., & Bondarenko, O. S. (2011). *Vstup do planuvannia optymalnoho eksperymentu*. IVTs «Politehnika».
23. Vasylynych, T. M. (2011). Doslidzhennia efektyvnosti ochyshchennia stokiv shkirianoho vyrobnytstva pryrodnyimi adsorbentami. *Visnyk KhNU*, (11), 154–157.
24. Shtepa, V. M., Plavan, V. P., Zaiets, N. A., Koliada, M. K., & Krynytska, N. (2020). Kombinovana tekhnolohii obrobky stokiv shkirianoho vyrobnytstva. *Visnyk KNUITD*, 5(150), 83–90. <https://doi.org/10.30857/1813-6796.2020.5.8>