

ВІДГУК

офіційного опонента доктора технічних наук, професора
Шевчук Лілії Іванівни на докторську дисертацію

Галиш Віти Василівни

на тему «**Комплексні ресурсоефективні технології очищення вод паперових виробництв**», представлену на здобуття ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення.

Актуальність теми дисертаційної роботи

Підприємства паперової галузі споживають велику кількість води у виробничих процесах, що призводить до утворення значної кількості стічних вод, продуктивність яких для однієї папероробної машини може сягати в середньому 20 тис. м³ на добу. Такі води містять речовини органічної та неорганічної природи, які виступають компонентами паперової маси і можуть бути повернені в технологічний процес. Превалюючими методами поводження зі стічними водами від виробництва паперу та картону зі вторинного целюлозного волокна, є відстоювання та/або біологічне очищення, які не мають на меті повернення вилучених із води компонентів у виробництво та не забезпечують повного видалення забруднюючих компонентів, в результаті чого останні потрапляють у водні об'єкти навколишнього середовища. На часі є застосування комплексних технологій, які дозволять не лише отримати очищену стічну воду, придатну для повторного використання в технологічних процесах, але і ефективно переробити вторинні продукти водоочищення, шляхом їхнього повернення на різні етапи технологічних процесів.

Вважаю, що робота Галиш Віти Василівни, яка присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі ефективного очищення підсіткових вод у виробництві картонно-паперової продукції з вторинного целюлозного волокна, шляхом створення обґрунтованих комплексних ресурсоефективних технологій очищення води, є актуальною і має важливе наукове та практичне значення для паперової галузі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Своєчасність дисертаційної роботи Галиш В.В. підтверджує також її зв'язок з темами, які виконувалися за участю автора дисертації на кафедрі екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського з урахуванням рекомендацій "Стратегії розвитку целюлозно-паперової промисловості України на період до 2020 року", що була розроблена Асоціацією українських підприємств целюлозно-паперової галузі «УкрПапір»,

а також в рамках виконання держбюджетних тем, що фінансувалися Міністерством освіти та науки України: «Розробка і застосування нових екологічно безпечних технологій одержання наноцелюлози, продуктів хімічних і фармацевтичних виробництв із недеревної рослинної сировини» (2015-2016 рр., № державної реєстрації 0115 U 002411) та «Розробка екологічно більш чистих технологій одержання композиційних матеріалів на основі наноцелюлози, мікрокристалічної та оксицелюлози із вітчизняної рослинної сировини» (2017-2019 рр., № державної реєстрації 0117 U 004265), програми «Екологічно безпечні технології перероблення недеревної рослинної сировини в наноматеріали», № договору 2301/1, дата реєстрації 2020-01-01, виконання науково-дослідних робіт в рамках закордонного гранту CA 17128 - Establishment of a Pan-European Network on the Sustainable Valorization of Lignin від COST (European Cooperation in Science and Technology), в рамках гранту FSA3-20-66700 від the U.S. Civilian Research & Development Foundation (CRDF Global) за фінансової підтримки Державного департаменту США та гранту від The Baltic Sea and Visby cooperation program за фінансової підтримки Шведського Інституту (ref. number: 24514/2018).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій сформульованих у дисертації та їх достовірність.

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації Галиш В.В., обґрунтовані достатньою кількістю виконаних експериментальних досліджень з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження. Великий масив експериментальних даних систематизовано з використанням математичних методів обробки, в результаті виконання яких одержано математичні моделі у вигляді поліномів другого порядку. Використано методи багатокритеріальної оптимізації, з допомогою яких, зокрема, визначені оптимальні умови проведення процесів модифікування нативного крохмалю.

Про достовірність одержаних даних свідчить і те, що представлені результати узгоджуються із літературними даними. Дисертаційна робота чітко структурована та є результатом комплексних досліджень.

Результати дисертації були апробовані на міжнародних конференціях, серед яких Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” and Workshop “Microwaves and Nanoparticles for Real-Time Detection of Human Pathogens”, XXII Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО», VII Міжнародна науково-практична конференція «ЧИСТА ВОДА. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ, ПРИКЛАДНІ ТА ПРОМИСЛОВІ АСПЕКТИ», XIII Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з

міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» та ін.; захищені патентами України на корисні моделі (№ 148739, 151590, 149831, 132298, 134509). Достовірність результатів також підтверджена актами випробувань від ПрАТ «Інститут паперу», ТОВ «БПК АТЛАНТ», Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка Національної академії наук України.

Структура та зміст дисертації

Структура дисертації в повній мірі відповідає її назві, темі та меті.

Дисертація та реферат до неї оформлені згідно вимог. Загальний обсяг дисертації становить 417 сторінок, містить 114 рисунків, 69 таблиць та 463 бібліографічних джерел.

У **вступі** (стор. 35-42) обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, зазначено мету та задачі дослідження, висвітлено наукову новизну отриманих результатів, а також їхнє практичне значення. Наведено інформацію щодо зв'язку роботи з науковими темами та грантами, а також відомості про апробацію отриманих результатів. Також деталізовано особистий внесок здобувача у виконання досліджень, написання публікацій.

У **першому** розділі (стор. 43-105) представлено критичний огляд літератури щодо сучасного стану проблеми очищення стічних вод паперових виробництв, охарактеризовано джерела забруднення стічних вод, технічні та технологічні прийоми інтенсифікації процесів очищення підсіткових вод. Оцінено застосування різних технологій для очищення стічних вод паперових виробництв в залежності від їхнього компонентного складу, показана доцільність застосування реагентів для очищення підсіткових вод та розглянуті можливі напрями використання побічні продукти водоочищення. Обґрунтована перспективність перетворення вторинних відходів агропромислового комплексу у біосорбенти для використання у водоочисних технологіях.

У **другому** розділі (стор. 106-130) наведено характеристики досліджуваних промислових стічних вод та волокнисто-неорганічних відходів, модельних суспензій, матеріалів та реагентів для ґрунтового вивчення процесів водоочищення. Охарактеризовано методи проведення експериментальних досліджень. Описано методику виготовлення картонно-паперової продукції з використанням скопу з відстійника локальних очисних споруд, промислових коагулянтів і флокулянтів як компонентів паперової маси. Детально висвітлено методи освітлення підсіткових вод, методики оцінки ефективності процесів, обробки експериментальних даних.

У **третьому** розділі (стор. 131-182) проаналізовано та обґрунтовано наукові аспекти повторного використання волокнисто-неорганічних відходів водоочищення та очищення підсіткових вод у виробництві картону з

вторинного целюлозного волокна. Оцінено вплив витрат скопу на властивості готової продукції та на якість підсіткових вод, а також досліджено можливість використання промислових флокулянтів та коагулянтів для внутрішньомасного коагулювання дрібного волокна під час використання скопу аби забезпечити ефективне утримання короткого волокна на сітці папероробної машини та зменшити забрудненість підсіткових вод. Детально вивчено вплив композиції картону, а саме доз допоміжних хімічних речовин та скопу на тривалість зневоднення паперової маси та на якість підсіткових вод. Досліджено використання модифікованих крохмалів для зниження каламутності підсіткових вод та забезпечення необхідних показників міцності готової продукції під час повторного використання скопу.

У **четвертому** розділі (стор. 183-218) наведено результати очищення підсіткових вод від виробництва картону та паперу з використанням на ряду з вторинним целюлозним волокном первинного целюлозного волокна з вітчизняної недеревної рослинної сировини. Досліджено вплив параметрів одержання первинної целюлози на її здатність до зневоднення у процесах відстоювання та фільтрування. Оцінено можливість часткової та повної заміни вторинного волокна на первинне для інтенсифікації процесів водоочищення.

У **п'ятому** розділі (стор. 219-272) виконано оцінку структури та сорбційної здатності неволокнистої рослинної сировини (відходів агропромислового комплексу) для розробки на їх основі ефективних біосорбентів для вилучення барвників з підсіткових вод. Детально досліджено процеси хімічного модифікування шкаралуп кісточок абрикосу та шкаралуп горіху та встановлення використання одержаних біосорбентів в системах водоочищення.

У **шостому** розділі (стор. 273-315) представлено результати з дослідження способів утилізації побічних продуктів процесів водоочищення та одержання первинних волокон. Вивчено структурні особливості та сорбційні властивості надоцтового лігніну з недеревної рослинної сировини та продуктів його карбонізації як поглиначів синтетичних барвників. Досліджено способи інтенсифікації зневоднення продуктів водоочищення, їхньої утилізації у складі органічних та неорганічних композитів.

У **сьомому** розділі (стор. 316-347) виконано техніко-економічні обґрунтування розроблених технологічних рішень.

Висновки до роботи узагальнюють оцінку отриманих наукових результатів.

У **додатках** наведено матеріал, необхідний для цілісного сприйняття докторської дисертації.

Наукова новизна отриманих у роботі результатів, сформульованих положень та висновків

Наукова новизна дисертації Галиш В.В. цілком обґрунтована та полягає у розробці технологічних рішень для підвищення ефективності очищення стічних вод паперових виробництв для їх повторного використання на різних етапах технологічних процесів, а також утилізації вторинних продуктів водоочищення.

До основних наукових результатів слід віднести:

- розроблення наукових засад забезпечення ефективного очищення підсіткових вод на підприємствах паперової галузі шляхом поєднання оптимальних доз допоміжних хімічних речовин і вторинного волокна;
- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено доцільність поєднання стадій фізико-хімічного та механічного очищення виробничих стічних вод для досягнення максимальної ефективності вилучення забруднюючих домішок у виробництві картонно-паперової продукції з вторинного та первинного волокна;
- встановлено закономірності зміни структурно-сорбційних властивостей вихідної та хімічно модифікованої неволокнистої рослинної сировини при створенні на їх основі новітніх сорбентів для очищення виробничих стічних вод паперових виробництв від синтетичних барвників;
- отримано нові сорбенти на основі ароматичної складової відпрацьованих варильних розчинів від одержання целюлозних продуктів з недеревної рослинної сировини, встановлено взаємозв'язок між методом синтезу сорбентів та їхньою сорбційною здатністю відносно синтетичних барвників;
- удосконалено способи модифікування нативного крохмалю та визначено раціональні дози модифікованих гексаметилентетраміном, гексаметилолмеламіном та епоксипропілтриетаноламонійхлоридом крохмалів для забезпечення ефективного освітлення підсіткових вод та нормованих показників міцності готової продукції;
- розширено наукові уявлення щодо використання коагулянтів і флокулянтів для очищення підсіткових вод в залежності від компонентного складу забруднюючих речовин;
- розроблено способи утилізації волокнисто-неорганічних вторинних продуктів, які утворюються в результаті очищення підсіткових вод, як компонентів органічних та неорганічних композитів;
- створено комплексні ресурсоефективні технології очищення виробничих стічних вод паперових виробництв з отриманням очищених вод різної якості, придатних для повторного використання у технологічних процесах.

Практична значимість

Практичне значення отриманих Галиш В.В. результатів полягає у створенні наукових засад ефективного очищення стічних вод для їх повторного використання в технологічному процесі, що може бути реалізовано на будь-якому вітчизняному підприємстві, де основиною сировиною для виробництва

картонно-паперової продукції є вторинне целюлозне волокно. Розроблені технологічні рішення, спрямовані на збільшення частки використання скопу у композиції паперу та картону та підвищення ефективності водочищення, дозволяють також підвищити продуктивність процесу та зменшити забрудненість підсіткових вод. Випробування результати дисертації пройшли на ПрАТ «Інститут паперу», ТОВ «Агрофірма «Дитятки», ТОВ «БПК АТЛАНТ», Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка Національної академії наук України.

Повнота викладення результатів роботи у наукових працях

Основний зміст дисертації Галиш В.В. викладено у 52 наукових працях, у тому числі у 8 статтях у наукових фахових виданнях України, у 16 статтях у наукових виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних (15 у виданнях, що відносяться до кватилів Q1-Q3), у 6 монографіях та розділах монографій, у 5 патентах на корисну модель, тезах 17 доповідей у збірниках матеріалів наукових конференцій.

Аналіз друкованих праць дозволяє зробити висновок, що основні результати докторської дисертації Галиш В.В. викладені повною мірою. Повнота викладення результатів дисертації цілком відповідає вимогам чинного законодавства, зокрема наказу Міністерства освіти і науки України № 1220 від 23 вересня 2019 року «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук».

Мова та стиль дисертації

Дисертація написана держаною мовою. Дисертант дотримується загальноприйнятої термінології. Викладення матеріалу є послідовним і логічним. Стиль викладення результатів, наукових положень, висновків та рекомендацій забезпечує доступність їх сприйняття. Графічна візуалізація результатів дослідження у вигляді рисунків, графіків, 3D-поверхонь та фотоматеріалів доповнює сприйняття матеріалів дисертації.

Дискусійні положення та зауваження щодо дисертації:

1. У розділі 3 (рис.3.19) запропоновано очищення промислової підсіткової води із використанням двох варіантів очищення: I схема – відстоювання-фільтрування; II схема – відстоювання-відстоювання-фільтрування. Подвійне відстоювання сприяє зниженню витрат коагулянтів на рівні 30 мг/дм³ з подальшим фільтруванням, що дозволяє досягнути ефективності освітлення 99%. Автором не сказано, який

фільтруючий матеріал запропоновано у даній схемі і чи для різного складу підсіткових вод він буде однакової природи?

2. Порівнюючи ефективність очищення підсіткових вод при використанні обох запропонованих схем (I і II) без застосування коагулянтів, ефективність очищення з подвійним відстоюванням становить 2,5% (75,9% проти 78,4% с.170). При використанні коагулянтів $Al(OH)Cl_2$ і $Al_2(OH)_5Cl$ показано їх ефективність застосування при високих дозах. Однак при наявності у підсіткових водах каоліну використання запропонованих методів є неефективним. Постає питання ефективності подвійного відстоювання та застосування запропонованих коагулянтів?
3. У розділі 3.5 автор досліджувала вплив типу та доз флокулянтів на ефективність очищення підсіткових вод і робить висновок про те, що низька ефективність використання флокулянтів для очищення підсіткових вод паперового і картонного виробництва обумовлена присутністю каоліну і меншою мірою – залишковим вмістом крохмалів. Адже при виборі флокулянтів значний вплив має природа крохмалів, що вводяться до волокнистої композиції. Тому досліджуючи лише вплив витрати флокулянтів, без дослідження кінетики даного процесу є мало інформативним.
4. У розділі 4 досліджується процес водоочищення за умови використання целюлозного волокна з рослинної сировини. Автор пропонує проведення процесу делігніфікації деревини в середовищах оцтова кислота – пероксид гідрогену – вода при використанні гетерогенних каталізаторів та без них. Процес варіння целюлозного продукту закінчується промиванням його гарячою водою до нейтралізації середовища, згідно наведеної методики. Постає питання щодо утилізації та нейтралізації одержаних підкислених стічних вод?
5. Не аргументовано вибір запропонованих гетерогенних каталізаторів для процесу делігніфікації, враховуючи, що: «В умовах некаталітичного варіння збільшення тривалості варіння з 1,5 год до 3,0 год призводить до зменшення виходу з 81,3 % до 42,8 %, то за використання каталізаторів вольфрамату та молібдату натрію – 75,8-41,0 % та 78,3-41,3 % відповідно, змішаний каталізатор дав можливість отримати волокнистий напівфабрикат з виходом, що зменшується від 73,2% до 38,0 % (рис. 4.1) с.193». Як бачимо використання перших двох каталізаторів не дає суттєвого ефекту, порівняно із некаталітичним варінням.
6. На с.195 автор стверджує: «Що у випадку використання змішаного каталізатору, має місце явище синергізму, яке виражається у взаємному

- збільшенні ефективності видалення у порівнянні з індивідуальною дією використаних каталізаторів». Дане твердження доцільно було б підтвердити шляхом використання математичних даних або ефективності видалення, або ефективних констант швидкості процесу делігніфікації.
7. Не зрозуміло чим обумовлено представлення процесу делігніфікації рис.4.1 - 4.2 при концентрації надоцтової кислоти 10,7 % (як оптимальної), а у подальших експериментах спостерігається дослідження впливу концентрації надоцтової кислоти у варильному розчині 3,8 %, 4,5 %, 7,9 %, 9,6 % та 10,7 %.
 8. На с.197 при дослідженні впливу каталізатору на вміст залишкового лігніну автор стверджує, що збільшення концентрації надоцтової кислоти в діапазоні 8,1% - 10,8% мало впливає на вміст залишкового лігніну у волокнистому продукті. Тоді можливо доречніше було розглядати більш вузький діапазон концентрацій надоцтової кислоти, де спостерігається явно виражений ефект?
 9. Метою математичного планування експерименту є одержання регресійного рівняння, яке дозволяє використання мінімальної кількості дослідів для встановлення оптимальних параметрів процесу. Тому логічним було б підтвердженням адекватності одержаних регресійних рівнянь при використанні запропонованих каталізаторів проведення експериментальних досліджень у встановлених оптимальних діапазонах.
 10. З табл.4.9. спостерігається, що чим більша доза допоміжних хімічних речовин, тим вищий ступінь освітлення підсіткових вод. А чи не сприяє це зростанню кількості осадів, якщо так, то яким чином автор пропонує їх утилізацію?
 11. Чим обумовлений вибір запропонованих біосорбентів: шкарлуп волоського горіха, шкарлуп кісточок вишні, шкаралуп кісточок абрикосу, шкаралуп кісточок персику з дуже низькою питомою поверхнею? Доцільно було б порівняти їх сорбційну ємність із існуючими тривіальними сорбентами (наприклад - активоване вугілля), адже додаткова обробка в середовищі оцтової кислоти і пероксиду гідрогену спричинює додаткові економічні затрати при низьких ефективностях.
 12. В табл.5.4 автор наводить дані щодо питомої поверхні вихідних шкарлуп волоського горіха та біосорбентів на їх основі, де спостерігається зменшення питомої поверхні на 33% та 25% для ЛЦ-сорбенту та Ц-сорбенту відповідно і збільшення середнього діаметру

пор після обробки. Аналізуючи коефіцієнти кореляції автор робить висновок, що: «процес адсорбції є складним і є результатом реалізації не лише фізичної адсорбції, а й має місце хемосорбція» с.243. Чим аргументовано і підтверджено наявність хемосорбції? Які речовини утворюються і які зв'язки виникають при зміні розмірів пор, що сприяє хемосорбції?

13. Яким чином використання синтетичних барвників для дослідження впливу рН на ефективність сорбції шкаралуп волоського горіха, ЛЦ-сорбента та Ц-сорбента корелюється із наявним реальними органічними речовинами у водних розчинах різного походження? Підтвердженням цьому є розрахунок ефективних констант швидкості руйнування органічних сполук у модельних розчинах та реальних об'єктах.
14. На с.254 сказано, що: «Розглядаючи процес сорбції з точки зору теорії фарбування рослинних матеріалів, поглинання та фіксація барвників відбувається не тільки за рахунок адсорбції в порах, але і за рахунок хімічної взаємодії йонів барвника з функціональними групами рослинного матеріалу». Які саме функціональні групи автор має на увазі? Які зв'язки при цьому утворюються?
15. На с.262 при визначенні параметрів кінетичних моделей адсорбції барвника постульовано, що низьке значення R^2 для внутрішньодифузійної моделі свідчить про те, що адсорбція катіонного барвника на матеріалах є складним процесом, що включає адсорбцію метиленового синього на поверхні та його дифузії всередину матеріалів. Що означає вислів «складним процесом»?
16. У запропонованих технологічних схемах рис.7.1-7.3 передбачено стадію фільтрування і запропоновано використання фільтрів із зернистим навантаженням. А у представленій експериментальній частині даний процес не досліджувався, то яким чином він врахований при розрахунку ефективності запропонованого методу?

Загальний висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам

Дисертаційна робота Галиш Віти Василівни «Комплексні ресурсоефективні технології очищення вод паперових виробництв» є завершеною науковою працею, в якій отримано нові наукові та практичні результати, які мають вагоме значення для паперової галузі. Представлена дисертація відповідає паспорту спеціальності 05.17.21 – технологія водоочищення. Реферат за змістом в повній мірі відповідає структурі та тексту дисертаційної роботи.

Загалом, дисертація Галиш В.В. є своєчасною та за актуальністю, науковою новизною, а також за практичною цінністю відповідає вимогам чинного законодавства України, зокрема пунктам 7, 8, 9 постанови Кабінету Міністрів України № 1197 від 17 листопада 2021 року «Порядок присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук». Автор дисертації Галиш В.В. заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення.

Офіційний опонент:

Доктор технічних наук, професор
кафедри технології органічних продуктів
Національного університету «Львівська
політехніка»



Лілія ШЕВЧУК

Підпис д.т.н., проф. Шевчук Л.І. засвідчую



Начальник відділу кадрів
Національного університету
«Львівська політехніка»

М.П.

«25» 01 2024 року