

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

**Галиш Віта Василівна**



УДК 628.16+676.088+676.038.2

**КОМПЛЕКСНІ РЕСУРСОЕФЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ВОД  
ПАПЕРОВИХ ВИРОБНИЦТВ**

Спеціальність 05.17.21 – Технологія водоочищення

**РЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Київ – 2023

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

**Науковий консультант:** доктор технічних наук, професор  
**Радовенчик Вячеслав Михайлович**  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», професор кафедри екології та технології рослинних полімерів

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Шевчук Лілія Іванівна**  
Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри технології органічних продуктів

доктор технічних наук, професор  
**Мартинов Сергій Юрійович**  
Національний університет водного господарства та природокористування, завідувач кафедри водопостачання, водовідведення та бурової справи

доктор технічних наук, професор  
**Кочетов Геннадій Михайлович**  
Київський національний університет будівництва і архітектури, професор кафедри хімії

Захист відбудеться «14» лютого 2024 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Берестейський, 37, корп. 1, ауд. 05.

Захист транслюватиметься на КПМедіа – офіційному YouTube-каналі КПІ ім. Ігоря Сікорського: <https://www.youtube.com/@kpiua/streams>

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці ім. Г.І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», за адресою: 03056, м. Київ, просп. Берестейський, 37 та на сайті Вченої ради Університету за адресою: <https://rada.kpi.ua>.

Про дату та місце захисту громадськість проінформовано «12» січня 2024 р.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13  
кандидат технічних наук, доцент



Ірина КОСОГІНА

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В останні роки через економічні та екологічні обмеження процеси, пов'язані з виготовленням паперу та картону, через відсутність власного виробництва первинних волокнистих напівфабрикатів, вдосконалюються саме у напрямі збільшення частки використання макулатури, що призводить до значного забруднення виробничих стічних вод, та збільшення використання підготовленої природної води в технологічних процесах. Загострюється також проблема утворення великих об'ємів волокнисто-неорганічних відходів водоочищення у вигляді гідрофільних осадів з високою вологістю. Повторне використання вловленого в процесах локального очищення стічної води волокна обмежене вимогами, що висуваються до якості готової продукції. Проблема ефективного очищення виробничих стічних вод паперових виробництв від забруднюючих домішок на етапі локального очищення для одержання води, придатної для повторного використання на різних етапах технологічного процесу, як і проблема перероблення вторинних відходів водоочищення залишаються невирішеними.

Вирішити зазначені завдання можна шляхом комплексного підходу в технологіях очищення виробничих стічних вод, а також з урахуванням всіх особливостей виробництва картону та паперу, в тому числі вибору компонентів маси та її підготовки, формування паперового полотна, переробки скопу. Більше уваги слід приділити питанню зменшення кількості неліквідного макулатурного волокна шляхом заміни його на первинне целюлозне волокно вітчизняного виробництва з наявних дешевих сировинних ресурсів з використанням побічних продуктів делігніфікації як сорбентів в технологіях водоочищення. Важливою є також розробка ефективних сорбційних матеріалів для поглинання зі стічних вод синтетичних барвників із залученням підходів «зеленої хімії» є актуальним та важливим для вирішення низки екологічних проблем, зокрема використання неліквідних багатотонажних неволокнистих рослинних відходів агропромислового комплексу може бути альтернативою традиційним промисловим сорбентам для ефективного вилучення синтетичних барвників зі стічних вод.

Створення комплексних ресурсоефективних технологій очищення води для забезпечення ощадного водокористування на підприємствах паперової галузі у виробництві картонно-паперової продукції є актуальною та важливою задачею технології водоочищення та важливим напрямом розвитку вітчизняної галузі.

**Зв'язок роботи з науковими напрямами, планами, темами.** Дисертаційні дослідження виконано 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 оксидцелюлози 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).

**Мета і завдання дослідження.** *Метою дослідження* є підвищення екологічної безпеки виробництва картонно-паперової продукції шляхом розробки та застосування науково обґрунтованих комплексних ресурсоефективних технологій очищення стічної води.

Досягти зазначеної мети можна вирішенням наступних поставлених **завдань**:

1. Виконати критичний аналіз світового досвіду очищення виробничих стічних вод від виготовлення картонно-паперової продукції та визначити основні причини низької ефективності реалізації водоочищення у виготовленні продукції з коротковолокнистої сировини.

2. Оцінити ефективність зниження каламутності підсіткових вод в залежності від витрат скопу у композиції картону тарного макулатурного, визначити основні напрями підвищення ефективності очищення стічних вод та якості готової продукції.

3. Узагальнити закономірності впливу крохмалів, коагулянтів та флокулянтів різної природи на процеси коагуляції дрібного волокна та на освітлення виробничих стічних вод, визначити оптимальні дози додаткових хімічних речовин та умови їхнього використання та поєднання.

4. Розробити наукові засади ефективного модифікування нативного крохмалю для підвищення ефективності освітлення підсіткових вод.

5. Запропонувати способи очищення підсіткових вод у виробництві паперу та картону з первинного целюлозного волокна.

6. Оцінити придатність неволокнистої рослинної сировини для використання як поглиначів синтетичних барвників зі стічних вод картонно-паперових виробництв, розробити способи підвищення сорбційної здатності рослинних біосорбентів шляхом застосування хімічного модифікування.

7. Розробити наукові засади ефективної утилізації та переробки побічних продуктів водоочищення, виробництва паперу та картону, а також целюлозного волокна.

8. На основі одержаних залежностей та результатів розробити ресурсоефективні технології очищення підсіткових вод паперових виробництв, а також виконати їхнє техніко-економічне обґрунтування.

**Об'єктом дослідження** є процеси очищення промислових стічних вод виробництва картонно-паперової продукції.

**Предметом дослідження** є гідродинаміка руху середовищ, кінетика процесів розділення рідких неоднорідних систем при застосуванні різних реагентів та домішок.

**Методи дослідження.** Для дослідження якості виробничих стічних вод паперових виробництв використовували фізико-хімічні та хімічні методи аналізу. Оцінку показників міцності паперу та картону визначали фізико-механічними методами. Фракційний склад по волокну первинних та вторинних волокон визначали методом лазерно-кореляційної спектроскопії на апараті FS-100 фірми "Каяні". Дослідження складу та структури лігніну виконували з застосуванням високоефективної рідинної хроматографії на колонці Shim-Pack GPC-800P (Shimadzu, Японія), ядерного магнітного резонансу на ядрах  $^{31}\text{P}$  за допомогою приладу Bruker 400 МГц, низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту за допомогою аналізатора 3FLEX (Micromeritics, США), емісійної скануючої електронної мікроскопії за допомогою мікроскопу FE-SEM S-4800 (Hitachi, Японія), інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є на спектрометрі Perkin-Elmer Spectrum 100. Сорбційні властивості лігніну та вуглецевих матеріалів визначали титрометричним та спектрофотометричним методами. Дзета-потенціал лігніну визначали за допомогою Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK). Дослідження показників міцності неорганічних та органічних композитів використовували фізико-механічні та хімічні методи.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в розробці наукових засад підвищення ефективності очищення виробничих стічних вод паперових виробництв для їх повторного використання на різних етапах технологічних процесів та утилізації вторинних продуктів, які утворюються в технологіях водоочищення.

Вперше отримано такі наукові результати:

- розроблено наукові засади 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;

Удосконалені та отримали подальший розвиток:

- 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;
- наукові уявлення щодо використання коагулянтів і флокулянтів для очищення підсіткових вод в залежності від компонентного складу забруднюючих речовин;
- способи утилізації волокнисто-неорганічних вторинних продуктів, які утворюються в результаті очищення підсіткових вод, як компонентів органічних та неорганічних композитів;
- комплексні ресурсоефективні технології очищення виробничих стічних вод паперових виробництв з отриманням очищених вод різної якості, придатних для повторного використання у технологічних процесах.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає у створенні наукових основ забезпечення ефективного водоочищення та водокористування у виробничих процесах виготовлення паперу та картону, які можуть бути реалізовані на будь-якому вітчизняному підприємстві паперової галузі. У результаті виконання досліджень стало можливим збільшити частку скопу в композиції паперу та картону до 20 % шляхом використання зміцнюючих добавок та оптимальних доз допоміжних хімічних речовин з одночасним підвищенням продуктивності процесу та зменшенням забрудненості стічних вод. Такий підхід дозволяє значно скоротити об'єми утворення волокнисто-неорганічних відходів, і, таким чином, скоротити фінансові витрати на їхнє зневоднення та переробку. Підвищено ефективність локального очищення підсіткових вод, що робить можливим її використання в технологічних процесах і забезпечить істотне зниження споживання підготовленої природної води на 1 т готової продукції. Важливим є можливість реалізації технологій одержання та використання первинного целюлозного волокна з недеревної рослинної сировини та використання неволокнистої рослинної сировини для одержання ефективних біосорбентів синтетичних барвників.

Наукові положення і результати експериментальних досліджень використано в підготовці лекційних курсів, практичних та лабораторних занять з навчальних дисциплін «Комплексна переробка рослинної сировини», «Основи фізичної та біохімічної конверсії лігноцелюлозних матеріалів» і «Очистка та рекуперация промислових викидів підприємств з переробки рослинної сировини», які вивчаються здобувачами вищої освіти першого (бакалаврського) та другого (магістерського) рівнів вищої освіти за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія на кафедрі екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського. 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.

Отримані наукові результати можуть бути використані інженерами-технологами целюлозно-паперових підприємств, а також викладачами та здобувачами всіх рівнів освіти закладів вищої освіти, що спеціалізуються на

технологіях водоочищення, переробки вторинної сировини та рослинної сировини.

### **Особистий внесок здобувача.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі екології та технології рослинних полімерів інженерно-хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського і є результатом як самостійних досліджень, так і досліджень за участю магістрів, науковим керівником яких була здобувачка наукового ступеня. Деякі дослідження з визначення структурних характеристик одержаних матеріалів були виконані на базі Інституту хімії поверхні імені О.О. Чуйка Національної академії наук України, ПрАТ «Інститут паперу», Королівського технологічного інституту (KTH Royal Institute of Technology, Стокгольм, Швеція), Технологічного університету міста Компьєнь (Université de Technologie de Compiègne, Франція), Університету міста Хаєн (University of Jaén, Іспанія). Науковий консультант докторської дисертації д.т.н., проф. Радовенчик Вячеслав Михайлович. Авторкою дисертації визначено мету і основні завдання дослідження, сформульовані наукові ідеї на основі критичного аналізу літературних та патентно-інформаційних джерел, виконані експериментальні дослідження, реалізована математична обробка експериментальних даних, проведена інтерпретація результатів та зроблено теоретичні узагальнення отриманих результатів. Основні результати досліджень, що представлені в дисертації, опубліковано у журналах, що входять до переліку фахових видань України та до міжнародних наукометричних баз даних, захищені патентами України на корисні моделі.

**Апробація результатів дисертації.** Наукові результати досліджень та основні положення доповідалися на міжнародних науково-технічних конференціях, основними серед яких були: Міжнародна наукова конференція молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» (Харків, Україна, 2016), Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, Україна, 2017, 2020), Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (Київ, Україна, 2018, 2022), International Scientific and Practical Conference "INTERNATIONAL TRENDS IN SCIENCE AND TECHNOLOGY" (Warsaw, Poland, 2018), Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених “Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання” (Київ, Україна, 2018, 2020), Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО» (Київ, Україна, 2018, 2020, 2021), Міжнародна науково-практичної конференції «ЧИСТА ВОДА. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ, ПРИКЛАДНІ ТА ПРОМИСЛОВІ АСПЕКТИ» (Київ, Україна, 2019, 2021).

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи на здобуття ступеня доктора наук опубліковано 52 наукові праці, у тому числі 24 статті у наукових виданнях (8 у виданнях України, що включені до фахових видань України, та 16 у виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних),

отримано 5 патентів на корисну модель, видано 6 монографій та розділів монографій, опубліковано 17 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Обсяг дисертації – 417 сторінки. Вона містить перелік умовних позначень, вступ, 7 розділів, висновки, список використаних джерел, і включає 114 рисунків, 69 таблиць та 3 додатки. Бібліографія – 463 джерела.

### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету, для досягнення якої було окреслено завдання дослідження, описано наукову новизну отриманих результатів та їхнє практичне значення. Представлено інформацію щодо зв'язку роботи з науковими темами та грантами, а також інформацію щодо апробації одержаних результатів. Описано особистий внесок здобувача на різних етапах виконання досліджень, оброблення та оформлення одержаних результатів.

У **першому розділі** розглянуто сучасний стан та перспективи розвитку вітчизняної паперової галузі в контексті водоочисних технологій. Описано способи очищення підсіткових вод та забезпечення економії водних ресурсів у виробництві паперу та картону з макулатури. Детальну увагу приділено способам підвищення ефективності локального очищення підсіткових вод, серед яких використання допоміжних хімічних речовин та заміна вторинного волокна первинним целюлозним з недеревної сировини, одержаним з використанням простих та ефективних способів делігніфікації для забезпечення інтенсифікації освітлення стічних вод та економії води в технологічних процесах. Актуальним є також розробка ефективних способів утилізації побічних продуктів водоочищення, виробництва картонно-паперової продукції та целюлозного волокна. Незважаючи на великий обсяг виконаних раніше досліджень, залишаються невирішеними питання, зокрема вибору хімічних реагентів для зменшення забрудненості обігових вод, збільшення частки їхнього використання та використання скопу, що містить велику кількість дрібних волокон, у композиції паперу та картону без втрат їхніх показників міцності. Мало уваги приділено комплексному використанню вітчизняної недеревної рослинної сировини для одержання первинного целюлозного волокна, придатного для заміни неліквідного макулатурного, що дозволить інтенсифікувати процеси локального очищення підсіткових вод, та виділенню лігніну для використання як сорбенту. Важливим та невирішеним є питання використання сорбентів на основі рослинних матеріалів у вирішенні проблеми забруднення водних об'єктів токсичним синтетичними барвниками, які також містяться у стічних водах паперових та картонних виробництв.

**Другий розділ** містить відомості про об'єкти дослідження, матеріали та речовини, що використовувалися в дисертаційних дослідженнях. Експериментальні дослідження було проведено з використанням підсіткових вод, одержаних від виробництва картону макулатурного з витратою стічних вод 20 тис м<sup>3</sup>/доб. Дослідження ефективності освітлення підсіткових вод різного складу (завислі речовини – 1545-3230 мг/дм<sup>3</sup>; вміст сульфатів – 229-241 мг/дм<sup>3</sup>; хлоридів – 21,3-35,5 мг/дм<sup>3</sup>; нітратів – 2,0-3,1 мг/дм<sup>3</sup>; амоній – 1,8-2,9 мг/дм<sup>3</sup>;



ХСК – 360-2080 мг/дм<sup>3</sup>, БСК<sub>5</sub> – 210-235 мг/дм<sup>3</sup>) від виробництва картону тарного макулатурного виконували в лабораторних умовах. Скоп з відстійника локальної системи очищення підсіткових вод зазначеного виробництва використовували для встановлення впливу його витрат на показники міцності картону.

Процеси утилізації скопу в композиції картону макулатурного досліджували в лабораторних умовах з використанням флокулянтів, коагулянтів та крохмалів різної природи як наповнювачів паперової маси для коагуляції дрібного волокна та зменшення каламутності підсіткових водах. Наведено методики освітлення підсіткових вод відстоюванням, флотацією та фільтруванням з використанням різних доз флокулянтів та коагулянтів для інтенсифікації зазначених процесів. Ефективність освітлення підсіткових вод оцінювали за зміною показників каламутності та вмісту завислих речовин. Для визначення раціональних умов освітлення підсіткових вод використано також модельні суспензії крохмалів та мінеральних наповнювачів, які широко використовуються для наповнення паперової маси. Експериментальні дослідження з визначення раціональних умов освітлення підсіткових вод від виробництва картону та паперу, що містять первинну целюлозу з недеревної рослинної сировини, виконано в лабораторних умовах з використанням модельних суспензій.

Для проведення досліджень з видалення синтетичних барвників, які широко використовуються для фарбування паперової маси і забруднюють підсіткові води, у статичних умовах використовували сорбенти на основі компонентів рослинної сировини та модельні розчини барвників метиленового синього, метилового фіолетового та мурексиду різних концентрацій. Наведено методики дослідження структурних та сорбційних властивостей вихідних матеріалів, цільових та побічних продуктів. Дослідження з утилізації скопу та відпрацьованих сорбентів як наповнювачів органічних та неорганічних композитів здійснювали наповненням епоксидного композиту та цементу ПЦ І-500. Наведено методики визначення фізико-механічних властивостей одержаних композитів. Представлено також методи статистичної та математичної обробки експериментальних даних.

**Третій розділ** присвячено розробці наукових основ забезпечення ефективної очистки підсіткових вод у виробництві картону з макулатури з використанням скопу як компонента в композиції картону. Скоп – відходи волокнистої структури, що утворюються в локальній системі очищення підсіткових вод. В залежності від виду виробництва обсяги утворення скопу можуть сягати 80-100 дм<sup>3</sup> (з вологістю 95-99 %) на 1 м<sup>3</sup> підсіткових вод. Загалом, утилізація скопу є важливою та складною задачею. Скоп можна частково повернути у виробничий процес у кількості не більше 10 %, оскільки перевищення його витрат має негативний вплив на якість підсіткових вод та показники міцності готової продукції. Актуальним залишається завдання збільшення вмісту скопу в композиції картонно-паперової продукції. В роботі використовували скоп (вміст сухих речовин – 16,2 г/дм<sup>3</sup>, зольність – 30,5 %) з відстійника локальної системи очищення підсіткових вод у виробництві картону тарного макулатурного. Ступінь млива скопу складає 10 °ШР, найбільша частка

волокон 73 % припадає на фракцію з розмірами до 1 мм. Для дослідження впливу витрат скопу та різних флокулянтів на показники підсіткових вод та картону, виготовляли зразки картону масою  $230 \text{ г/м}^2$  з макулатури марок МС-3А, МС-4А, МС-6Б-3, МС-7Б-2, МС-8В-3 взятих у рівних частинах. Показано, що із додаванням скопу до композиції картону спостерігається одночасне збільшення каламутності підсіткових вод (рис. 1) та зниження фізико-механічних показників готової продукції (рис. 2). Зміна каламутності підсіткових вод в сторону збільшення пов'язана з вимоями дрібного волокна під час формування відливок картону на сітці формувального пристрою (рис. 1). Значення показників картону зменшуються за використання скопу у порівнянні з чисто макулатурним зразком (рис. 2). У всіх випадках фізико-механічні показники картону, окрім вбирності, не відповідають марці картону тарного макулатурного КТ-1 відповідно до ТУ У 17.1-41085075-002:2017. З включенням до макулатурної маси коротковолокнистої фракції скопу ступінь утримання волокна на сітці знижується з 86,3 до 82,1 %.

Для встановлення впливу витрат допоміжних хімічних речовин на зменшення каламутності підсіткових вод та показники якості зразків картону, досліджено використання флокулянтів Праестол 650ВС, Перкол 455, Цетаг 7563, Магнафлок 10, а також Полімін СК для внутрішньомасного коагулювання дрібного волокна.

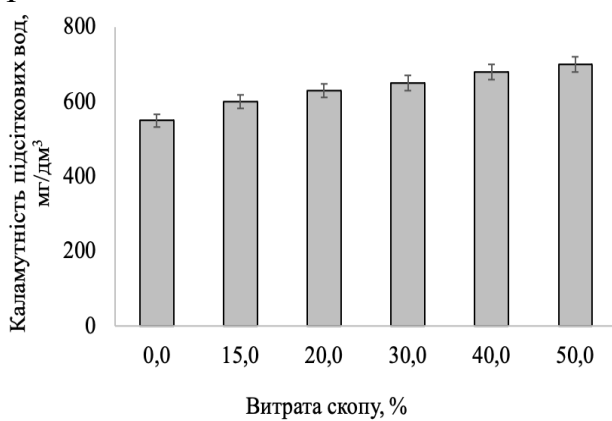


Рисунок 1 – Вплив витрат скопу на каламутність підсіткових вод у виготовленні зразків картону тарного макулатурного.

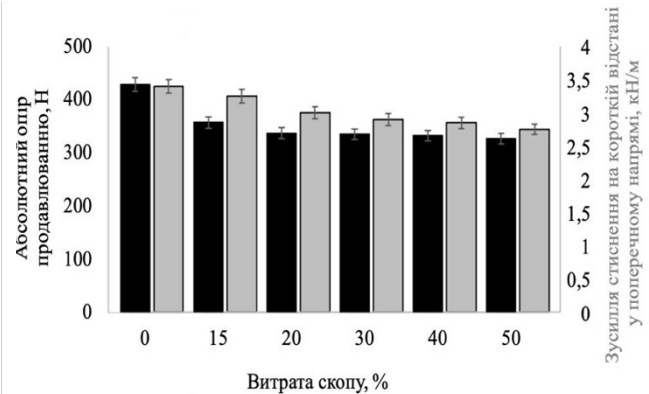


Рисунок 2 – Вплив витрат скопу на абсолютний опір продавлюванню (■) та зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі (▣) зразків картону тарного макулатурного.

В усіх випадках вплив флокулянтів є неоднозначним, оскільки, з одного боку, чітко спостерігається позитивний їхній вплив на підвищення якості підсіткових вод (рис. 3), проте механічні показники зразків картону дещо зменшуються і не відповідають нормованим. Висока ефективність катіонних флокулянтів Праестол 650ВС, Перкол 455, Цетаг 7563 і Полімін СК у зменшенні каламутності підсіткових вод пояснюється тим, що практично всі складові композиції характеризуються негативним значенням електрокінетичного потенціалу частинок у нейтральному середовищі. Якщо Полімін СК має молекулярну вагу  $\sim 3 \times 10^6$ , що істотно нижче, ніж у інших вище згаданих флокулянтів ( $\sim 5-20 \times 10^6$ ), то він має дещо меншу флокуляційну здатність.

Під час використання Магнафлок 10, який за природою є високомолекулярним слабозарядженим аніонним полімером, процес флокуляції відбувається за «місточковим» механізмом (волокно - флокулянт - волокно) за рахунок утворення водневих зв'язків волокна і завдяки великим лінійним розмірам макромолекул флокулянту. Очевидно, енергія утворення водневих зв'язків є вищою за енергію електростатичного відштовхування між негативно зарядженою поверхнею макулатурного волокна та негативно зарядженим катіоном флокулянту. Відмічене зниження фізико-механічних показників картону зі збільшенням дози флокулянтів, очевидно, пов'язане з утворенням волокнистих макрофлокул у присутності флокулянтів, що призводить до неоднорідності макулатурної маси і до зниження показників міцності одержаних зразків картону.

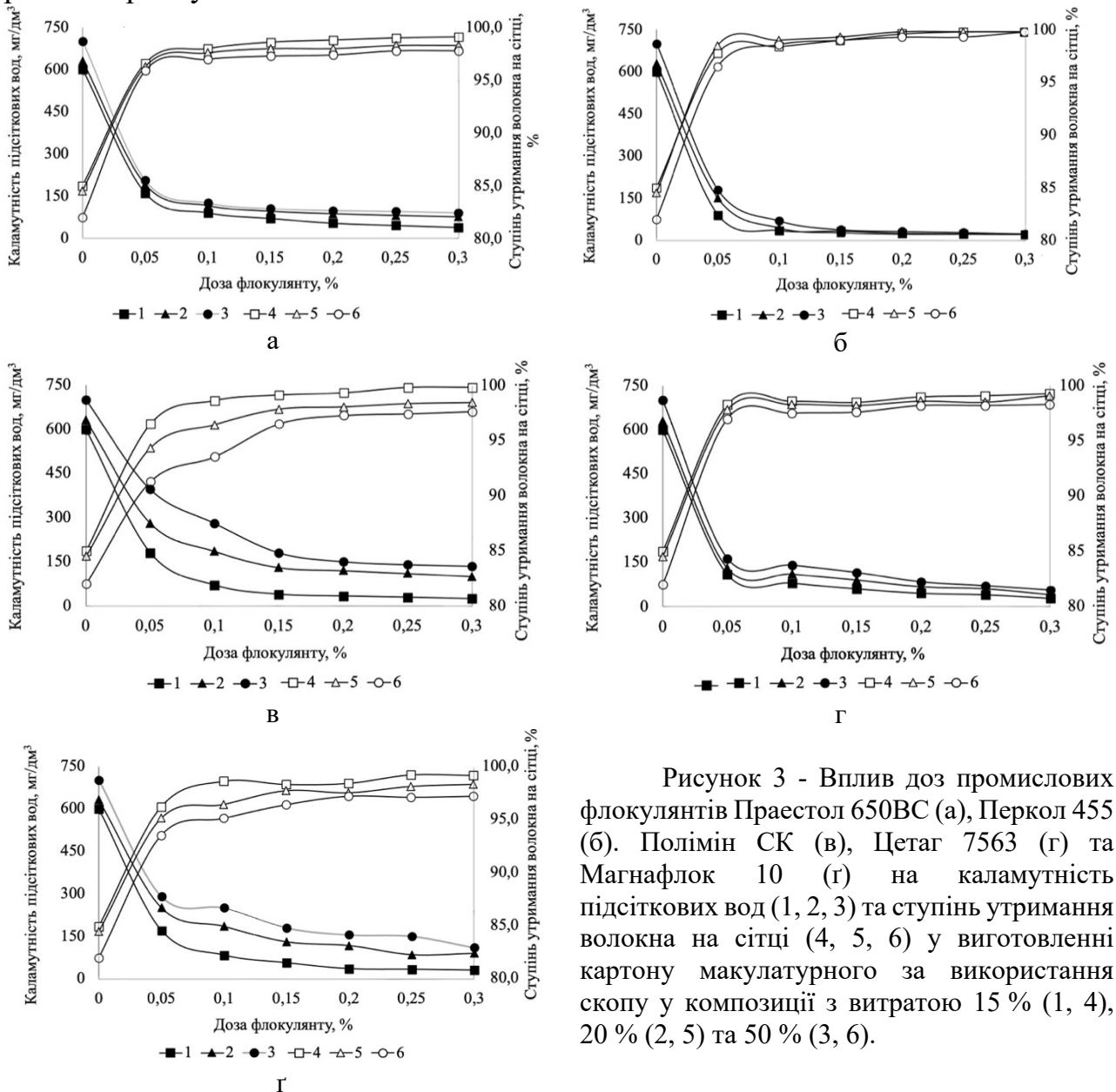


Рисунок 3 - Вплив доз промислових флокулянтів Праестол 650BC (а), Перкол 455 (б). Полімін СК (в), Цетаг 7563 (г) та Магнафлок 10 (г) на каламутність підсіткових вод (1, 2, 3) та ступінь утримання волокна на сітці (4, 5, 6) у виготовленні картону макулатурного за використання скопу у композиції з витратою 15 % (1, 4), 20 % (2, 5) та 50 % (3, 6).

Для всіх варіантів композиції фізико-механічні показники були нижчими, ніж для композицій без використання флокулянту. Загалом, одержані результати свідчать про те, що використанням флокулянтів у технологічних процесах

виробництва картону з макулатури можна забезпечити ресурсоефективність шляхом ефективного зниження каламутності підсіткових вод, що забезпечить їх подальше ефективне локальне очищення, проте питання підвищення фізико-механічних показників готової продукції за цих умов залишається невирішеним.

За збільшення витрат скопу важливим є забезпечення необхідної якості підсіткових вод та кінцевої продукції, наприклад, шляхом використання крохмалів. Природні крохмалі малоефективні. Їхнє використання призводить до суттєвого забруднення підсіткових вод через низьку адсорбцію на целюлозному волокні, високі вимоги, що призводить не тільки до втрат реагенту, але і до погіршення якості підсіткових вод. Тому в роботі досліджено вплив витрат як нативних, так і модифікованих промислових крохмалів на зниження каламутності підсіткових вод та концентрації в них вуглеводів у виготовленні зразків картону масою 125 г/м<sup>2</sup> з використання скопу у композиції у кількості 20 %. Результати досліджень представлено в табл. 1.

Таблиця 1 – Вплив витрат крохмалів на показники якості підсіткових вод та показники зразків картону з макулатури

Тип крохмалю	Витрата крохмалю, %	Каламутність підсіткових вод, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація вуглеводів у підсіткових водах, мг/дм <sup>3</sup>	Час зневоднення маси, с	Абсолютний опір продавленню, Н	Зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі, кН/м
-	-	170,6	-	15	206,3	1,6
Кукурудзяний	0,7	150,9	28,9	13	211,9	1,7
	1,0	98,7	34,6	12	218,3	1,7
	1,3	77,4	47,0	11	252,1	1,8
КМС	0,7	163,2	7,7	14	212,1	1,8
	1,0	153,7	13,1	14	244,1	2,0
	1,3	86,8	14,2	13	255,6	2,3
Катіонаміл	0,7	151,2	6,8	13	228,6	2,0
	1,0	71,9	8,0	12	250,6	2,0
	1,3	64,7	11,0	11	267,0	2,7
Церезан	0,7	142,5	6,2	12	226,1	2,0
	1,0	65,4	7,5	11	288,8	2,3
	1,3	32,7	10,2	9	293,2	2,9

В усіх випадках вторинне волокно та крохмалі утримуються на сітці не повністю. Однак, вміст вуглеводів у підсітковій воді знижується з переходом від нативного крохмалю до катіонного. За використання крохмалів зі збільшенням їхніх доз спостерігається зниження каламутності підсіткових вод. Максимальний ефект досягнуто під час використання Церезану. Зниження каламутності підсіткових вод можна пояснити флокулюючою дією крохмалів, яка забезпечує ефективне зв'язування коротковолокнистої фракції. Незважаючи на те, що вміст вуглеводів у воді зростає зі збільшенням витрат крохмалів, підвищення вмісту крохмалів у підсіткових водах мало впливає на їхню каламутність. У всіх випадках збільшення витрат крохмалів призводить до зменшення часу

зневоднення макулатурної маси, що може бути підтвердженням їхньої флокулюючої дії.

Ступінь утримання нативного кукурудзяного крохмалю невисока і становить лише 6-15 %. Зі збільшенням витрат крохмалю вміст вуглеводів у підсітковій воді закономірно збільшується з 28,9 до 47,0 мг/дм<sup>3</sup>. За використання сильнокатіонного крохмалю Церезан вміст вуглеводів у підсітковій воді виробництва картону є дещо меншим і становить 6,2-10,2 мг/дм<sup>3</sup>. Приблизно такий же вміст вуглеводів у підсітковій воді за використання катіонного крохмалю Катіонаміл. Ступінь утримання катіонних крохмалів сягає 72-83 %. Фосфорильований крохмаль КМС за ефективністю дещо поступається крохмалю Церезан та Катіонаміл, проте краще утримується у масі, порівняно з нативним кукурудзяним. Ступінь утримання КМС становить 61-71 %. Церезан проявляє максимальний ефект зниження каламутності підсіткових вод.

Використання у композиції картону разом з нативним та модифікованими крохмалю флокулянтів дозволило в деяких випадках досягти більш ефективно освітлення підсіткових вод (табл. 2). У дослідженнях використовували катіонний флокулянт Перкол 455, який показав високу ефективність у зменшенні каламутності підсіткових вод, Цетаг 7563, який забезпечив одержання зразків картону з найкращими фізико-механічними показниками, та аніонний флокулянт Магнафлок 10 для порівняння.

У всіх випадках спостерігається зниження показників міцності у порівнянні з відповідними показниками для зразків, одержаних без використання флокулянтів. Позитивний вплив флокулянту Перкол 455 зафіксовано лише з використанням нативного крохмалю. Застосовувати даний катіонний флокулянт у композиції з модифікованими крохмалю є недоцільним, оскільки суттєвого поліпшення процесу одержання картону з точки зору зниження забрудненості підсіткових вод чи покращення показників якості кінцевої продукції не відбувається. Така ж тенденція спостерігається і за використання інших флокулянтів. Підвищення вмісту вуглеводів у підсіткових водах у випадку використання катіонних флокулянтів не пов'язане саме зі збільшенням витрат флокулянтів. Використання аніонного флокулянту Магнофлок 10 разом з крохмалю КМС та Церезан є малоефективним. Каламутність підсіткових вод та концентрація в них вуглеводів дещо зменшується за використання сумісно у композиції даного флокулянта з кукурудзяним крохмалю, однак у випадку композиції з модифікованими крохмалю ефективність його дії досить суперечлива. В усіх випадках показники міцності картону значно зменшуються у порівнянні зі зразками без використання флокулянту. На стадії змішування компонентів маси флокулююча дія слабоаніонного є низькою, що призводить до поганого утримання дрібноволокнистої фракції та крохмалю на сітці у процесі формування полотна.

Під час використання Магнофлок 10 разом зі слабокатіонним крохмалю Катіонаміл та скопом, одержано результати близькі до значень, отриманих з використанням кукурудзяного крохмалю, але каламутність води є дещо нижчою, як і концентрація вуглеводів у підсіткових водах.

Таблиця 2 – Вплив витрат крохмалів та флокулянтів на показники якості підсіткових вод та зразки картону

Тип крохмалю	Витрати крохмалю, флокулянту, скопу, %	Каламутність підсіткових вод, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація вуглеводів у підсіткових водах, мг/дм <sup>3</sup>	Час зневоднення, с	Абсолютний опір продавленню, Н	Зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі, кН/м
Перкол 455						
Кукурудзяний	0,7; 0,1; 20	92,0	26,8	11	186,2	1,8
	1,0; 0,1; 20	89,7	32,3	10	190,9	1,9
	1,3; 0,1; 20	54,0	1,3	10	202,9	2,0
КМС	0,7; 0,1; 20	65,0	9,0	13	212,1	1,8
	1,0; 0,1; 20	50,0	12,0	12	244,1	2,0
	1,3; 0,1; 20	40,9	17,0	12	255,6	2,3
Катіонаміл	0,7; 0,1; 20	62,0	11,0	12	178,6	1,7
	1,0; 0,1 ;20	34,1	15,0	11	202,9	1,9
	1,3; 0,1; 20	28,0	20,0	11	208,5	2,1
Церезан	0,7; 0,1; 20	80,0	7,0	12	211,1	1,8
	1,0; 0,1 ;20	45,2	9,0	11	242,0	1,9
	1,3; 0,1; 20	28,1	11,0	10	268,0	2,1
Цетаг 7563						
Кукурудзяний	0,7; 0,1; 20	85,0	16,9	13	185,7	1,9
	1,0; 0,1; 20	69,7	21,0	13	204,9	2,0
	1,3; 0,1; 20	60,8	24,0	13	226,6	2,1
КМС	0,7; 0,1; 20	80,1	10,0	13	202,4	2,1
	1,0; 0,1; 20	60,2	13,1	12	214,5	2,2
	1,3; 0,1; 20	40,3	18,2	12	220,1	2,1
Катіонаміл	0,7; 0,1; 20	58,0	10,0	12	203,5	1,6
	1,0; 0,1 ;20	43,2	14,2	11	212,9	1,9
	1,3; 0,1; 20	25,1	18,3	11	244,1	2,0
Церезан	0,7; 0,1; 20	128,0	8,1	12	200,3	1,9
	1,0; 0,1 ;20	53,0	9,0	11	208,0	2,1
	1,3; 0,1; 20	64,0	10,9	10	212,5	2,2
Магнафлок 10						
Кукурудзяний	0,7; 0,1; 20	130	17,0	13	187,7	1,9
	1,0; 0,1; 20	115	24,1	12	188,7	2,2
	1,3; 0,1; 20	125	31,9	10	199,8	2,3
КМС	0,7; 0,1; 20	190,1	8,0	12	225,6	1,7
	1,0; 0,1; 20	145,0	11,2	12	231,7	1,9
	1,3; 0,1; 20	125,9	16,3	11	250,4	2,0
Катіонаміл	0,7; 0,1; 20	140,1	10,0	12	184,2	1,8
	1,0; 0,1 ;20	110,0	12,0	11	192,0	1,9
	1,3; 0,1; 20	80,0	17,0	11	202,3	2,0
Церезан	0,7; 0,1; 20	115,0	6,0	12	226,7	1,8
	1,0; 0,1 ;20	95,6	8,1	11	233,7	1,9
	1,3; 0,1; 20	89,9	11,7	10	237,2	2,1

Очевидно, що в обох варіантах негативний заряд поверхні целюлозного волокна та негативний заряд часточок крохмалю компенсують сили елестростатичного відштовхування між аніонним флокулянтном та поверхнею волокна. Загалом, використанням флокулянтів та промислових коагулянтів не досягнуто одночасного ефективного зниження каламутності підсіткових вод у виробництві картону з макулатури та задовільних показників якості картону.

Тому в роботі було досліджено вплив на зміну каламутності підсіткових вод та показники картону модифікованих крохмалів з різним вмістом азоту: катіонованого епоксипропілтриетаноламонійхлоридом (КРОХАМ), катіонованого гексаметилломеламіном (КРОХМЕЛ) та катіонованого гексаметилентетраміном (КРОХУР). Збільшення витрат крохмалів в усіх досліджених серіях зразків призводить до зростання значення показників абсолютного опору продавлюванню та зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі. Аналогічний позитивний вплив на показники міцності має і збільшення вмісту нітрогену в отриманих катіонних крохмалях. Присутність нітрогену сприяє утворенню більшої кількості гідроксильних зв'язків в міжволоконному просторі паперового аркуша. Максимальні значення показників якості картону досягнуто за витрат зміцнюючих добавок 1,5 % з вмістом нітрогену 11,1 % для КРОХУР, 19,1 % для КРОХМЕЛ та 3,5 % для КРОХАМ. За збільшенням ефективності в зменшенні каламутності підсіткових вод та підвищенні показників міцності картону одержані крохмалі розташовуються в наступній послідовності: КРОХУР – КРОХМЕЛ – КРОХАМ.

На рис. 4 представлені результати дослідження впливу природи та дози промислових та одержаних модифікованих крохмалів на показники підсіткових вод від виробництва картону з макулатури з використанням у композиції 20 % скопу. Якщо розглядати вплив крохмалів на утримання маси на сітці, можна стверджувати, що КРОХУМ з вмістом нітрогену 3,6 %, не відрізняється від кукурудзяного нативного крохмалю і поступається катіонним Катіонаміл і Церезан. Проте збільшення вмісту нітрогену до 11,4 % призводить до покращення адсорбційної взаємодії крохмалю з целюлозним волокном, в результаті чого ступінь його утримання збільшується до 50 %, що перевищує значення для нативного крохмалю вдвічі, проте все одно поступається двом іншим промисловим крохмалям.

З використанням крохмалів, модифікованих меламіном з витратою 1,0 %, утримання маси на сітці значно покращується. Одержаний ефект близький до результатів, отриманих за використання крохмалів Катіонаміл і Церезан. Застосування КРОХАМ, одержаного модифікуванням крохмалю епоксипропілтриетаноламонійхлоридом, дозволяє значно знизити каламутність підсіткових вод до 26 мг/дм<sup>3</sup> за витрат крохмалю 1 %. За цих умов КРОХАМ забезпечує утримання маси на сітці навіть ефективніше, ніж сильнокатіонний Церезан. Ступінь утримання модифікованих крохмалів зростає зі збільшенням вмісту в них нітрогену та збільшенням вмісту крохмалів в композиції паперу. Незважаючи на це, підсіткові води все одно потребують застосування ефективних методів очищення для їх повернення в технологічний процес або для подальшого загальнозаводського очищення.

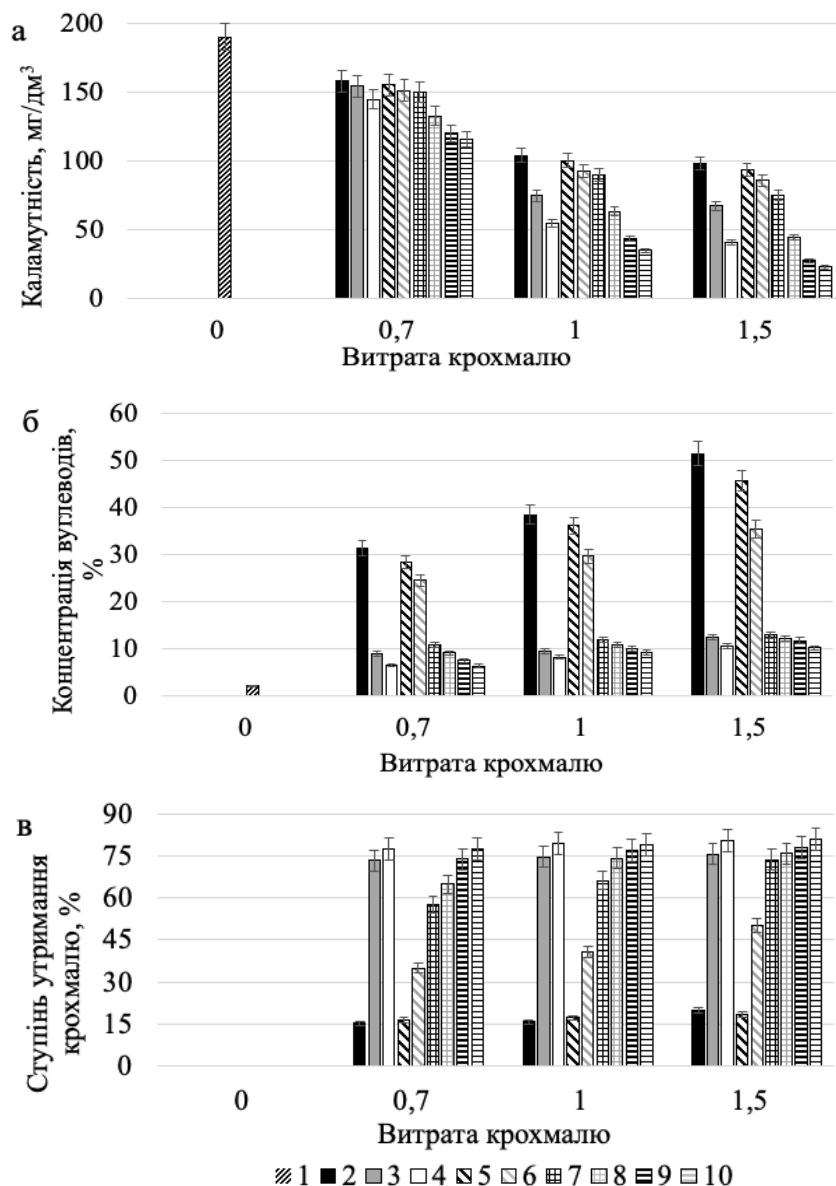


Рисунок 4 – Вплив витрат крохмалю на якість підсіткових вод:

*а* – каламутність, *б* – концентрація вуглеводів, *в* – ступінь утримання крохмалю; 1 – картон без крохмалю, 2 – нативний кукурудзяний; 3 – Катіонаміл; 4 – Церезан; 5 – КРОХУР з вмістом нітрогену 3,6 %; 6 – КРОХУР з вмістом нітрогену 11,4 %; 7 – КРОХМЕЛ з вмістом нітрогену 6,1 %; 8 – КРОХМЕЛ з вмістом нітрогену у 11,2 %; 9 – КРОХАМ з вмістом нітрогену 1,7 %; 10 – КРОХАМ з вмістом нітрогену 3,5 %.

В результаті роботи фабрик паперової галузі споживається велика кількість природної підготовленої води та утворюються великі об'єми стічних вод, витрата яких та ступінь забрудненості залежать від асортименту продукції, що випускається, та продуктивності підприємств. На 23 лютого 2022 року в Україні працювало 33 фабрики з виробництва паперу та картону загальною потужністю понад 1,2 млн т картонно-паперової продукції. Витрата стічних вод на підприємствах паперової галузі може сягати 700 тис м<sup>3</sup>/міс і навіть більше. Актуальним для діючих фабрик залишається питання розроблення ефективних способів поводження зі стічними водами в умовах локальних очисних споруд для зменшення навантаження на загальнозаводські та забезпечення необхідних



показників якості очищених підсіткових вод для їхнього повторного використання в технологічних процесах.

Ефективність дії коагулянтів для освітлення підсіткових вод виробництва паперу чи картону в значній мірі залежить від партії води, типу та дози коагулянту. У роботі використовували партію підсіткових вод від виробництва картону макулатурного з вмістом завислих речовин  $1545\text{--}3230\text{ мг/дм}^3$  ( $\text{pH} = 6,7$ ). Найкращими коагулянтами виявилися  $1/3$  та  $5/6$  гідроксохлориди алюмінію. У коагулюванні води з вмістом завислих речовин (ЗР)  $1545\text{ мг/дм}^3$  максимальна ефективність освітлення сягала лише  $92,5\%$ , в той час як для концентрації  $3230\text{ мг/дм}^3$  –  $98\%$ . Однак, навіть за цих значень ступеня освітлення, концентрації залишкових завислих речовин сягають  $114$  та  $64\text{ мг/дм}^3$ , відповідно, що обмежує повторне використання очищеної води у виробництві. Така вода може використовуватися лише для розбавлення маси в гідророзбивачах, в системі перероблення обігового браку, сортування та очищення паперової маси. Проте використання її в спорсках промивання сіток формуючої частини паперочни картоноробної машини є неможливим, оскільки залишок завислих речовин призведе до виходу їх з ладу.

Для дослідження впливу відстоювання та фільтрування на якість освітлення води використовували партію підсіткових вод з вмістом завислих речовин  $2530\text{ мг/дм}^3$ . Очистку води проводили за двома схемами. Відповідно до схеми I освітлення води відбувалося в дві стадії відстоювання-фільтрування, а до схеми II – шляхом відстоювання-відстоювання-фільтрування. Результати досліджень представлені в табл. 3. Шляхом відстоювання підсіткової води з початковим вмістом завислих речовин  $2530\text{ мг/дм}^3$  можна досягти залишкової їхньої концентрації  $743\text{ мг/дм}^3$ , що відповідає ступеню освітлення  $70,6\%$ . У результаті подальшого фільтрування загальний ступінь освітлення води за схемою I складає  $75,9\%$ . Проте, у випадку повторного відстоювання оборотної води з вмістом завислих речовин  $743\text{ мг/дм}^3$  відповідно до схеми II з наступним фільтруванням, можна досягти ефективності  $78,4\%$ .

Коагулянти  $1/3$  і  $5/6$  гідроксохлориди видаляють завислі речовини значно ефективніше за сульфат алюмінію. Найкращі результати отримано з дозами коагулянтів  $70\text{--}100\text{ мг/дм}^3$  за  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Це досить високі дози, проте значно знизити витрати коагулянтів можна під час застосування схеми II для освітлення підсіткових вод шляхом двостадійного відстоювання з використанням коагулянтів на другій стадії. Попередньо відстояна оборотна вода може бути ефективно освітлена коагулянтами з дозами на рівні  $30\text{ мг/дм}^3$  за  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що значно нижче за дози, які необхідні для освітлення невідстояної води. Так, в даному випадку за дози  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$  і  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  на рівні  $30\text{ мг/дм}^3$  з наступним фільтруванням вдалося досягти загальної ефективності освітлення оборотної води, що перевищує  $99\%$ .

Як показали результати дослідження процесів освітлення підсіткових вод виробництва картону з макулатури з вмістом завислих речовин  $2670\text{ мг/дм}^3$ , більшість з промислових коагулянтів є малоефективними. Залишкова каламутність води обумовлена не присутністю целюлозних волокон, оскільки вони досить легко коагулюються, утворюють щільний осад (рис. 5), який легко

зневоднюється фільтруванням, а залишковим вмістом крохмалів та мінеральних наповнювачів.

Таблиця 3 – Вплив витрат коагулянтів на освітлення промислових підсіткових вод з початковим вмістом завислих речовин 2530 мг/дм<sup>3</sup>

Реагент	Доза, мг/дм <sup>3</sup>	ЗР	Z <sub>відст.</sub> , %	Z <sub>фільтр.</sub> , %	Z <sub>загал.</sub> , %
-	-	2530	70,6	17,9	75,9
-	-	743	8,4	19,7	78,4
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30	2530	77,9	51,3	89,2
	70	2530	90,6	63,9	96,6
	100	2530	94,7	78,5	98,9
	30	743	38,8	52,7	91,5
	70	743	70,4	79,5	98,2
	100	743	85,2	81,8	99,2
Al(OH)Cl <sub>2</sub>	30	2530	96,6	48,3	98,2
	70	2530	97,6	66,7	99,2
	100	2530	99,2	19,0	99,3
	30	743	94,6	55,0	99,3
	70	743	96,1	69,0	99,6
	100	743	98,0	80,0	99,9
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	30	2530	96,4	46,7	98,1
	70	2530	98,1	52,1	99,1
	100	2530	99,2	15,0	99,3
	30	743	94,5	46,3	99,1
	70	743	95,0	81,1	99,7
	100	743	97,0	81,8	99,8

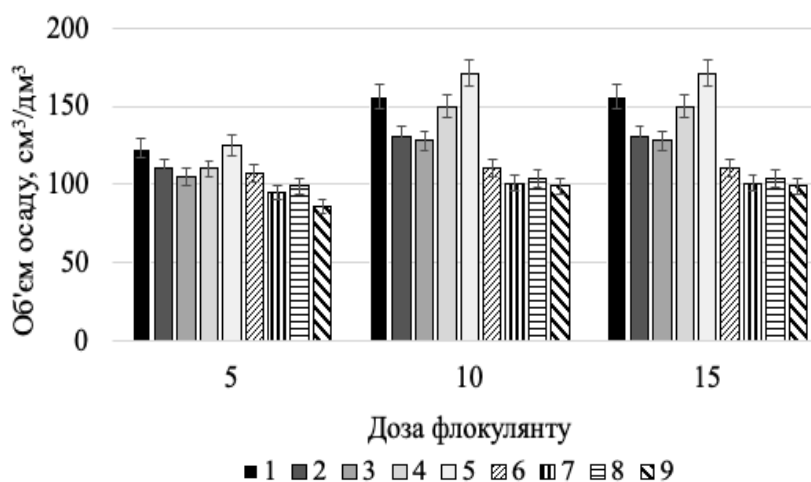


Рисунок 5 – Вплив витрат промислових флокулянтів на об'єм осадів, що утворюються під час відстоювання промислових підсіткових вод з початковим вмістом завислих речовин 2670 мг/дм<sup>3</sup>: 1 – Праестол 611 ВС; 2 – Праестол 650 ВС; 3 – Праестол 655 ВС; 4 – Праестол 853 ВС; 5 – Праестол 854 ВС; 6 – Перкол 455; 7 – Магнафлок 10; 8 – Магнафлок 1011; 9 – Магнафлок 919.

Аналізуючи одержані результати, можна зробити висновок про те, що низька ефективність використання флокулянтів для очищення підсіткових вод від виробництва паперу і картону більшою мірою обумовлена присутністю неорганічних наповнювачів і меншою мірою – залишковим вмістом крохмалів.

Флокулянти, які малоефективні під час очищення води від каоліну, поступають також і в освітлення з використанням коагулянтів, які характеризуються дещо більшою ефективністю видалення каоліну з води. Крім того, коагулянти є більш ефективними в доочищенні води фільтруванням на насипних фільтрах.

Загалом, вирішити проблему ефективного глибокого освітлення підсіткових вод лише за рахунок вибору реагентів для використання на стадії відстоювання неможливо. Більшій ефективності очищення можна досягти використання процесу флотації як другої стадії. Для оцінки ефективності різних реагентів в процесах флотації було досліджено процеси очищення попередньо відстоюної підсіткової води від виробництва картону з макулатури з вмістом завислих речовин  $450 \text{ мг/дм}^3$  (рис. 6).

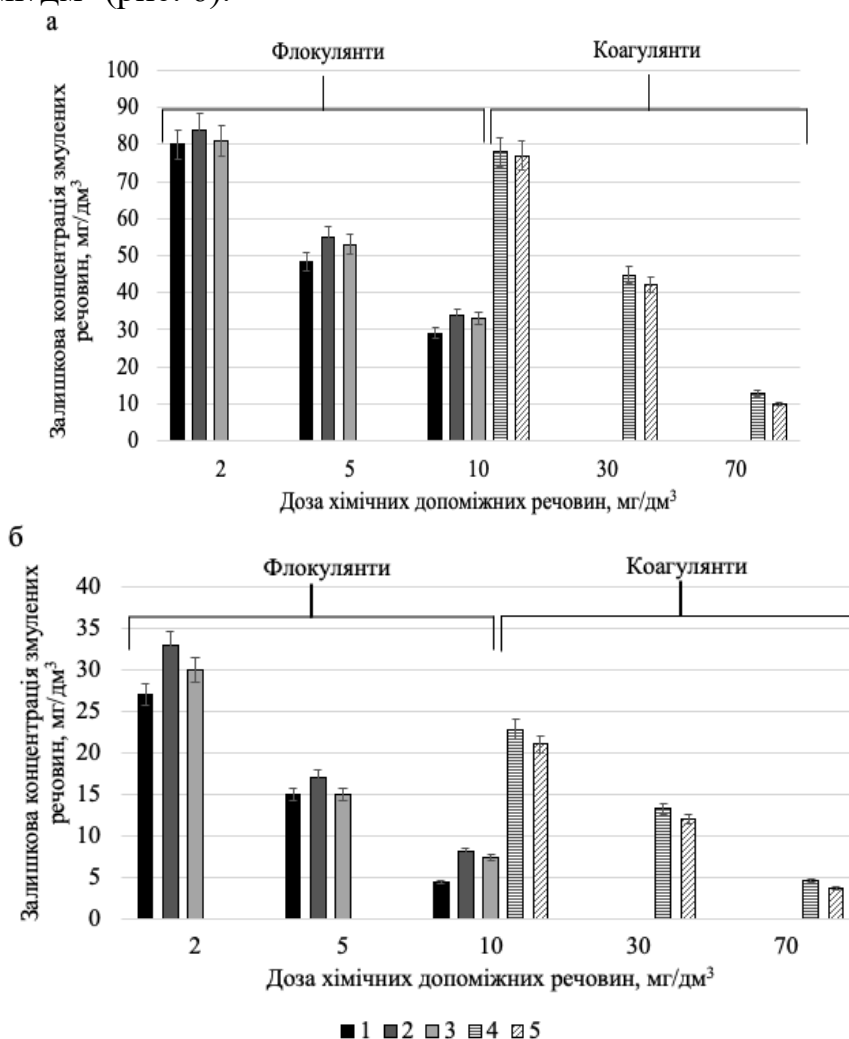


Рисунок 6 – Вплив доз допоміжних хімічних речовин на ефективність флотації (а) та фільтрування (б): 1 – Праестол 650 ВС; 2 – Перкол 455; 3 – Магнафлок 10; 4 –  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ ; 5 –  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ .

Доочищенням відстоюної води методом флотації з наступним фільтруванням досягнуто суттєвого зниження каламутності підсіткових вод. Флотація дозволяє знизити вміст завислих речовин до  $123 \text{ мг/дм}^3$ . Колоїдні частинки, що входять до складу суспензії, виступають у ролі центрів коагуляції в цьому процесі. Наступне фільтрування дозволяє знизити вміст завислих

речовин до 38,7 мг/дм<sup>3</sup>. Додатковим використанням допоміжних хімічних речовин вдалося підвищити ефективність процесу. За використання коагулянту Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl вміст завислих речовин після флотації зменшується до 10 мг/дм<sup>3</sup>, а з наступним фільтруванням – до 3,5 мг/дм<sup>3</sup>. Ефективного освітлення води можна досягти шляхом фільтрування.

**Четвертий розділ** роботи присвячено розробці ефективного локального водоочищення у виробництві паперу та картону з використанням у їх композиції первинного целюлозного волокна з недеревної рослинної сировини (НДРС). У випадку використання первинного волокна як вихідної сировини, підсіткові води є менш забрудненими у порівнянні зі стічним водами від технологічних процесів, що ґрунтуються на використанні вторинної сировини – макулатури. В умовах локального очищення таких підсіткових вод можна досягти ефективного їх освітлення із застосуванням меншої кількості стадій обробки, що дозволить використовувати освітлену воду на технологічні потреби для заміни свіжої.

Важливим також є той факт, що у випадку використання первинної целюлози як вихідної сировини у виробництві паперу та картону, відбувається утворення значно менших обсягів волокнисто-неорганічних відходів водоочищення.

Результати дослідження процесу відстоювання 0,1 % волокнистих суспензій різних целюлозних матеріалів, свідчать про те, що їхнє освітлення шляхом відстоювання відбувається протягом різної тривалості та з утворенням осаду різного об'єму. Саме тривалість процесу відстоювання та об'єм осаду, що утворився, в даному випадку були критеріями для оцінки ефективності процесу.

За збільшенням ефективності процесу відстоювання досліджені матеріали можна розташувати у наступній послідовності: скоп промисловий (40 хв; 100 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>) ≤ стебла лаватери (30 хв; 190 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>) < макулатура марки МС-5В-2 (30 хв; 170 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>) < стебла амаранту (30 хв; 160 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>) ≤ стебла свербіги (30 хв; 170 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>) < стебла шавнату (20 хв; 170 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>) < солома пшениці (15 хв; 150 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>) ≤ солома ріпаку (15 хв; 150 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>) < сульфатна вибілена листяна целюлоза (береза) (15 хв; 150 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>) ≤ сульфатна вибілена хвойна целюлоза (сосна) (15 хв; 150 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>). Варто зазначити, що чим більший вміст довговолокнистих фракцій, тим швидше відбувається освітлення волокнистих суспензій під час відстоювання, але осади, що утворюються, характеризуються більшим об'ємом та меншою щільністю.

Фракція волокон, що міститься в досліджених продуктах, має дуже важливе значення та впливає на швидкість та ефективність їхнього осадження. Дрібні волокна можуть як інтенсифікувати процес, так і сповільнювати його. Це пов'язано з їхньою здатністю до зневоднення. Скоп – матеріал, який містить велику кількість дрібних волокон, що утворюються в результаті циклічного впливу на волокно процесів розмелювання та сушіння. В даному випадку має місце ороговіння волокон, яке зменшує його здатність до гідратації. Характерною особливістю даного процесу є те, що він незворотній. В процесі висушування волокна відбувається стискання внутрішнього каналу, ущільнення клітинної стінки, перетворення трубчатої форми волокна на стрічкову.

Для первинних целюлозних продуктів наявність дрібного волокна обумовлена умовами одержання і, в основному, вони представлені паренхімними клітинами та судинами у випадку деревної целюлози, клітинами епідермісу, судинами та паренхімними клітинами у випадку недеревної целюлози. Під час розмелювання первинної целюлози відбувається процес фібрилювання, протягом якого частина фібрил відокремлюється від поверхні волокна і утворює дріб'язок. В даному випадку дрібні целюлозні волокна характеризуються високим ступенем набухання та високою водоутримуючою здатністю, ніж волокна макулатури та скопу. Саме нездатність до гідратації і є основною причиною утворення щільного осаду під час відстоювання суспензій скопу, але процес відбувається дещо довше.

Результати дослідження здатності волокнистих суспензій одержаних матеріалів зневоднюватися під час фільтрування показали, що тривалість процесу залежить від об'єму суспензії та типу волокна, що використовувалося, і обумовлена здатністю волокна віддавати воду. Первинні целюлозні волокна досить швидко зневоднюються під час фільтрування невеликих об'ємів волокнистої суспензії, проте наступне збільшення її кількості в процесі фільтрування супроводжується сповільненням процесу. Для фільтрування за тих самих умов макулатурної суспензії необхідно в середньому на 25 % більше часу.

Вплив витрат целюлози з НДРС (целюлозний продукт, отриманий делігніфікацією соломи ріпаку розчином надощтової кислоти концентрацією 10,5 % протягом 2,0 год за температури 95 °С) на якість підсіткових вод вивчали в процесах формування картону для плоских шарів гофрованого картону з масою 175 г/м<sup>2</sup>. Результати дослідження каламутності підсіткових вод від виробництва та картону з використанням в їхній композиції різного вмісту целюлози з НДРС представлено на рис. 7. Позитивний вплив на якість підсіткових вод має використання целюлози з НДРС в композиції картону разом з макулатурою.

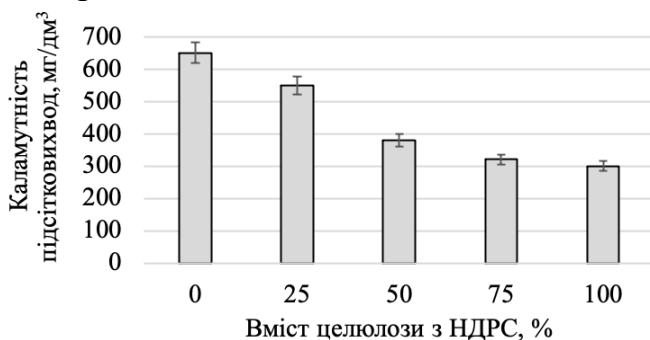


Рисунок 7 – Вплив витрат целюлози з НДРС на каламутність підсіткових вод у виробництві картону тарного

В той час, як каламутність підсіткових вод від виробництва картону виключно з макулатури складає 652 мг/дм<sup>3</sup>, використання 100 % целюлози з НДРС в композиції картону дозволяє зменшити каламутність підсіткових вод більше, ніж удвічі.

Результати дослідження використання флокулянтів та коагулянтів в очищенні підсіткових вод від виробництва картону з

використанням первинного волокна у кількості 25 % у композиції представлені в табл. 4. Представлені значення свідчать про те, що використання коагулянтів та флокулянтів в процесі освітлення підсіткових вод від виробництва картону тарного і в даному випадку є ефективним.

Таблиця 4 – Вплив витрат допоміжних хімічних речовин на ступінь освітлення підсіткових вод від виробництва картону тарного з композиції, що складається з макулатури та первинного волокна з НДРС у співвідношенні 75:25 % (вміст завислих речовин 550 мг/дм<sup>3</sup>)

Реагент	Доза, мг/дм <sup>3</sup>	Вміст завислих речовин, мг/дм <sup>3</sup>	Ступінь освітлення, %
-	-	109	80,2
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10	20	96,4
	30	15	97,3
	70	8	98,5
Al(OH)Cl <sub>2</sub>	10	9	98,4
	30	6	98,9
	70	4	99,3
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	10	10	98,2
	30	8	98,5
	70	5	99,1
Перкол 455	2	14	97,5
	5	5,6	99,0
	10	3,0	99,5
Магнофлок 336	2	47	91,5
	5	53	90,4
	10	92	83,3
Полімін СК	2	32	94,2
	5	28	94,9
	10	24	95,6

Причому ефективність Перкол 455 є дещо вищою у порівнянні з коагулянтами та іншими флокулянтами, збільшення витрат якого з 2 до 10 мг/дм<sup>3</sup> призводить до збільшення ефективності видалення завислих речовин, в результаті чого ступінь освітлення зростає з 97,5 % до 99,5 %. Серед коагулянтів найкращі результати одержані з використанням гідроксохлоридів алюмінію.

За збільшенням ефективності видалення завислих речовин досліджені допоміжні хімічні речовини можна

розмістити в наступному порядку: Перкол 455 – Al(OH)Cl<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl – Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – Полімін СК – Магнофлок 336. Загалом одержані дані свідчать про те, що застосування додаткової стадії освітлення шляхом фільтрування буде цілком ефективним прийомом для досягнення глибокого освітлення підсіткових вод з подальшим їх поверненням в технологічний процес для забезпечення ефективного водокористування в технологічному процесі.

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню використання неволокнутої рослинної сировини як сорбентів синтетичних барвників з підсіткових вод паперових виробництв. Синтетичні барвники широко використовуються у процесах внутрішньомасного фарбування волокнутої маси і додаються у композиційний басейн. Ефективність адсорбції барвників на поверхні волокна залежить від різних факторів, зокрема типу барвника, властивостей поверхні волокна, температури та рН середовища тощо. Не можливо досягти 100 % закріплення барвника на поверхні волокон, в результаті чого він вимивається з підсітковими водами. Стічна вода, що містить синтетичні барвники, має помітне та стійке забарвлення навіть за низьких їх концентрацій (< 10 мг/л). Однією із найбільш поширених практик поводження з такими стічними водами є їхнє попереднє розбавлення з наступною подачею на заводські системи очищення.

Вивчено хімічний склад та визначено об'єми адсорбційних пор лігноцелюлозних матеріалів неволокнутої структури: шкаралупи волоських горіхів (0,03 см<sup>3</sup>/г) = шкаралупи кісточок абрикосу (0,03 см<sup>3</sup>/г) > шкаралупи

кісточок персику ( $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$ ) > шкаралупи кісточок вишні ( $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Сорбційна ємність рослинних відходів щодо синтетичного барвника метиленового синього корелюється зі значеннями об'єму адсорбційних пор: шкаралупи кісточок абрикосу ( $43,9 \text{ мг}/\text{г}$ ) > шкаралупи волоських горіхів ( $37,8 \text{ мг}/\text{г}$ ) > шкаралупи кісточок персику ( $30,1 \text{ мг}/\text{г}$ ) > шкаралупи кісточок вишні ( $26,5 \text{ мг}/\text{г}$ ).

У нативному стані рослинні матеріали мало придатні до використання як поглиначів токсикантів через низьку пористість та доступність активних функціональних груп. Вивчено різні види обробок шкаралуп волоських горіхів та абрикосових кісточок способами окисного, окисно-органосольвентного, лужного та кислотного оброблення. Порівняння вихідних і хімічно модифікованих сорбентів показало, що сорбційні властивості матеріалів щодо синтетичних барвників залежать від хімічного складу біосорбентів, їхньої структури, об'єму адсорбційних пор, що обумовлює доступність активних центрів адсорбції. Оптимальним значенням рН для сорбції катіонних барвників є 6 і вище. Окисна обробка виявилася найбільш ефективною з точки зору підвищення сорбційної здатності рослинних матеріалів щодо барвників.

Модифікування рослинної сировини оцтовою кислотою та пероксидом гідрогену в оцтовій кислоті значно впливає на її хімічний склад, що призводить до отримання лігноцелюлозних або целюлозних сорбентів (табл. 5).

Таблиця 5 – Вплив параметрів обробки на структурні властивості рослинних біосорбентів зі шкаралуп волоського горіху

Склад модифікуючого розчину, об. %		Час, хв	Вихід біосорбенту, %	Вміст основних компонентів, %			Об'єм адсорбційних пор, $\text{см}^3/\text{г}$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}_2$			Целюлоза	Лігнін	Мінеральні речовини	
Вихідні шкаралупи				41,2	37,5	2,3	0,03
100	-	120	86,0	27,3	48,3	0,3	0,05
90	10	120	62,6	40,6	20,5	0,4	0,09
80	20	120	46,4	52,0	7,5	0,9	0,14
70	30	90	45,3	68,1	5,6	0,7	0,11
		120	40,2	76,8	0,8	1,2	0,16
		150	36,5	74,7	0,9	1,1	0,14

Обробка шкаралуп оцтовою кислотою за температури  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  призводить до гідролізу низько- та високомолекулярних полісахаридних компонентів, збагачення біосорбенту на ароматичну складову, в результаті чого одержано лігноцелюлозний сорбент (ЛЦ-сорбент). Застосування пероксиду гідрогену для обробки сприяє видаленню більшої частини ароматичних речовин, в результаті чого утворюється целюлозний сорбент (Ц-сорбент). Для подальшого детального вивчення структурно-сорбційних властивостей було відібрано два зразки рослинних біосорбентів – ЛЦ-сорбент із вмістом целюлози та лігніну 27,3 та 48,3 %, відповідно, та Ц-сорбент із вмістом тих же компонентів 76,8 і 0,8 %, відповідно. ІЧ-спектри вихідних шкаралуп волоського горіху та біосорбентів на їх основі показані на рис. 8.

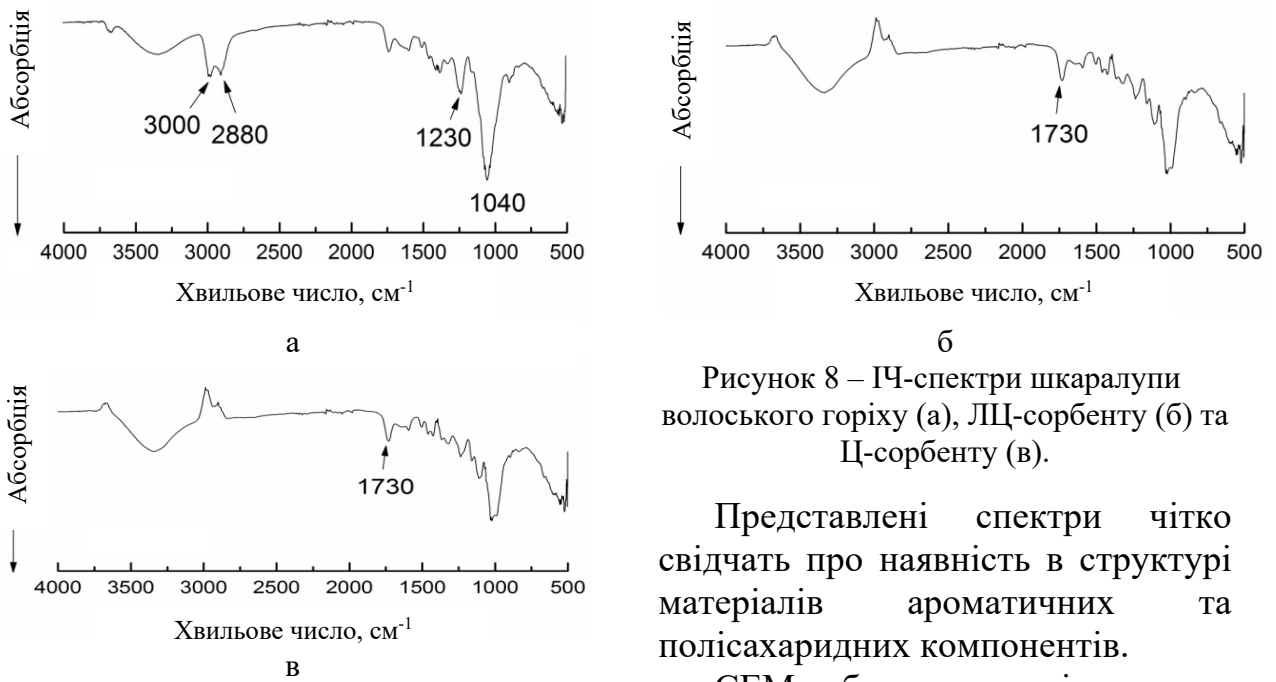


Рисунок 8 – ІЧ-спектри шкаралупи волоського горіху (а), ЛЦ-сорбенту (б) та Ц-сорбенту (в).

Представлені спектри чітко свідчать про наявність в структурі матеріалів ароматичних та полісахаридних компонентів.

SEM-зображення вихідних та оброблених шкаралуп волоського горіху представлено на рис. 9. Вихідний матеріал характеризується шорсткою поверхню з різноманітними структурними елементами.

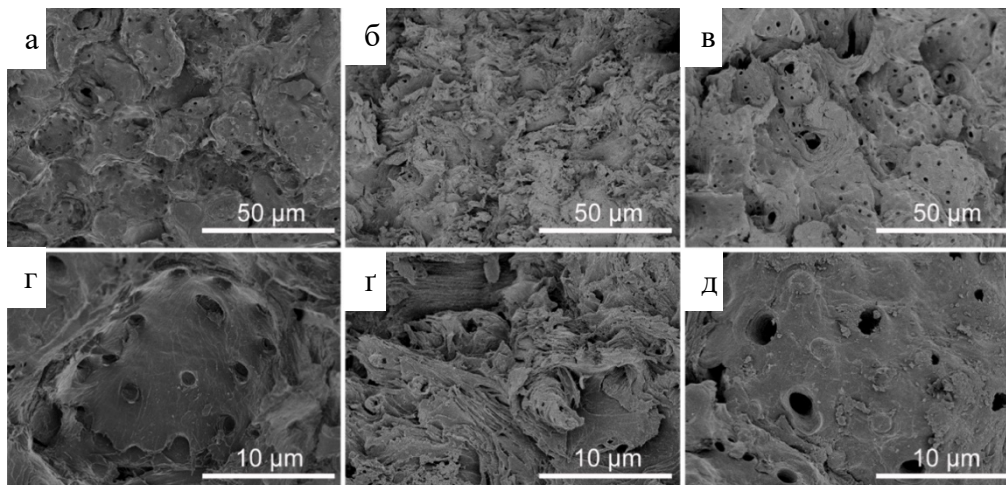


Рисунок 9 – SEM-мікрофотографії шкаралуп волоського горіху (а, г), ЛЦ-сорбенту (б, г) та Ц-сорбенту (в, д).

Після обробки морфологія поверхні значно змінюються. Поверхня ЛЦ-сорбенту стала більш шорсткою та неоднорідною. Після делігніфікації поверхня Ц-сорбенту стала більш пористою. Ці результати добре корелюють із значеннями об'єму адсорбційних пор, який був меншим для ЛЦ-сорбенту та більшим для Ц-сорбенту, сягаючи  $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$  та  $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$  (табл. 6). Після обробки шкаралуп волоського горіху питома поверхня біосорбентів зменшилася на 33 % для ЛЦ-сорбенту та на 25 % для Ц-сорбенту. Було виявлено, що кумулятивна площа поверхні пор має однакову тенденцію до зниження для всіх зразків, але середній діаметр пор збільшився після обробки шкаралупи волоського горіху. Збільшення середнього діаметра пор може зіграти позитивну роль в адсорбції барвників.



Таблиця 6 – Питома поверхня рослинних матеріалів

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{пор}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}} \times 10^{-3}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Шкаралупи	1,2	0,29	0,57	11,84	0,03
ЛЦ-сорбент	0,8	0,12	0,57	19,85	0,09
Ц-сорбент	0,9	0,12	0,59	19,62	0,16

$S_{\text{БЕТ}}$  – площа поверхні БЕТ,  $S_{\text{пор}}$  – адсорбційна кумулятивна площа поверхні пор ВН,  $V_{\text{пор}}$  – адсорбційний кумулятивний об'єм пор діаметром від 1,7 нм до 300 нм ВН,  $D_{\text{пор}}$  – адсорбційний середній діаметр пор ВН,  $V_{\text{пор}}$  – адсорбційний об'єм пор.

Дослідження кінетики сорбції метиленового синього показало, що максимальна швидкість адсорбції барвника спостерігається протягом перших 30 хвилин контакту (рис. 10). За цей час концентрація метиленового синього в розчині знижується більш ніж на половину для ЛЦ-сорбенту.

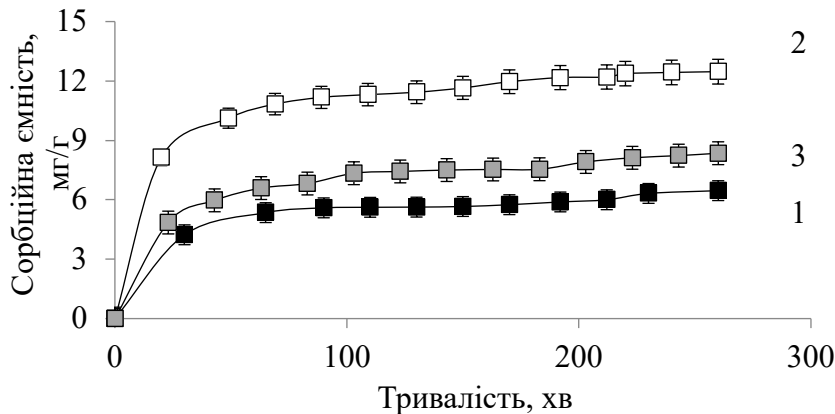


Рисунок 10 – Адсорбція метиленового синього як функція часу на шкаралупах волоського горіха (1), ЛЦ-сорбенті (2) та Ц-сорбенті (3).

Подальше зниження концентрації відбувається повільно, а повна сорбційна рівновага досягається протягом 180 хв контакту. Вихідні зразки шкаралуп та Ц-сорбенту характеризуються майже постійною швидкістю сорбції барвника протягом 200 хв від початку контакту. Повна сорбційна рівновага для цих матеріалів була досягнута протягом 230 хв. Розраховані значення коефіцієнтів відповідних кінетичних моделей представлені в табл. 7.

Таблиця 7 – Параметри моделей псевдо-першого порядку (ПП), псевдо-другого порядку (ПД) та внутрішньодифузійного (ВД) поглинання барвника

Зразок	$Q_{\text{експ.}}, \text{ мг/г}$	ПП			ПД			ВД		
		$k_1, \text{ хв}^{-1}$	$Q_{\text{розр.}}, \text{ мг/г}$	$R^2$	$k_2, \text{ мг/г хв}$	$Q_{\text{розр.}}, \text{ мг/г}$	$R^2$	$k_2, \text{ мг/г хв}^{1/2}$	C	$R^2$
1	6,5	$6,90 \cdot 10^{-3}$	2,0	0,8678	$8,72 \cdot 10^{-3}$	6,5	0,9948	0,1682	3,7	0,8734
2	12,4	$1,89 \cdot 10^{-2}$	7,3	0,8502	$5,28 \cdot 10^{-3}$	13,0	0,9999	0,3221	7,8	0,8982
3	8,4	$1,13 \cdot 10^{-2}$	3,3	0,8869	$5,31 \cdot 10^{-3}$	8,7	0,9971	0,2634	4,2	0,9222

Для вивчення впливу концентрації барвників різної природи на сорбцію використовували розчини барвників різної природи: метиленовий синій, метиловий фіолетовий та мурексид (рис. 11).

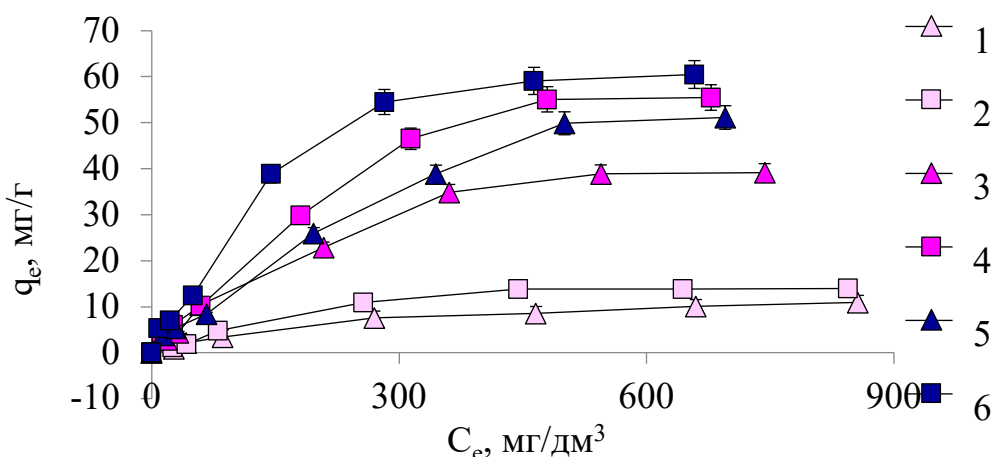


Рисунок 11 – Ізотерми сорбції барвників мурексиду (1, 2), метилового фіолетового (3, 4) та метиленового синього (5, 6) на Ц-сорбенті (1, 3, 5) та ЛЦ-сорбенті (2, 4, 6).

Сорбційні матеріали відрізняються один від одного сорбційною здатністю. Сорбція швидко зростає зі збільшенням концентрації барвників до  $300 \text{ мг/дм}^3$ , подальше зростання відбувається повільно. За концентрації  $700 \text{ мг/дм}^3$  для метиленового синього і метилового фіолетового та концентрації  $500 \text{ мг/дм}^3$  для мурексиду адсорбційна здатність досягала найвищих значень  $40\text{--}60 \text{ мг/г}$  для катіонних барвників і  $10\text{--}14 \text{ мг/г}$  для аніонного барвника. Ізотерми адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха були використані для детального вивчення процесів сорбції барвників на ЛЦ-сорбенті та Ц-сорбенті. Відповідні константи наведено в табл. 8.

Таблиця 8 – Параметри ізотерм адсорбції

Зразок	Ленгмюра			Фрейндліха		
	$K_L, \text{ мг/дм}^3$	$Q_p, \text{ мг/г}$	$R^2$	$K_F, \text{ дм}^3/\text{г}$	$n$	$R^2$
Метиленовий синій						
ЛЦ-сорбент	$2,71 \cdot 10^{-3}$	65,7	0,9843	1,22	1,57	0,9794
Ц-сорбент	$2,57 \cdot 10^{-3}$	55,7	0,9921	2,07	1,36	0,9842
Метилловий фіолетовий						
ЛЦ-сорбент	$3,8 \cdot 10^{-3}$	62,5	0,9899	5,67	1,41	0,9816
Ц-сорбент	$3,5 \cdot 10^{-3}$	44,8	0,927	2,59	1,35	0,9773
Мурексид						
ЛЦ-сорбент	$3,5 \cdot 10^{-3}$	15,6	0,9934	6,68	1,39	0,9788
Ц-сорбент	$3,3 \cdot 10^{-3}$	11,8	0,9926	5,22	1,61	0,9675

Розраховані за графіком значення  $Q_p$  для ЛЦ-сорбенту та Ц-сорбенту дуже близькі до експериментальних даних – різниця становить майже 8 % для метиленового синього, майже 12 % для метилового фіолетового та майже 7 % для мурексиду.

Значення сорбційної ємності за метиленовим синім для одержаних біосорбентів зменшується в такому порядку: ЛЦ-сорбент зі шкаралуп волоського горіху ( $65,7 \text{ мг/г}$ ) > гідролізований біосорбент зі шкаралуп волоського горіху ( $60,0 \text{ мг/г}$ ) > Ц-сорбент зі шкаралуп волоського горіху ( $55,7 \text{ мг/г}$ ) > біосорбент зі шкаралуп кісточок абрикосу ( $52,8 \text{ мг/г}$ ).

**Шостий розділ** присвячено розробці способів утилізації побічних продуктів водоочищення та використанню відходів одержання целюлози як

сорбентів для водоочищення. Перспективним з точки зору розвитку водоочисних технологій є використання відходів різних виробництв як сорбентів для вирішення проблем забруднення водних об'єктів навколишнього середовища токсикантами різного походження. Науковий та практичний інтерес представляє використання з цією метою компонентів рослинної сировини ароматичної природи, які є побічними продуктами варіння целюлози. Надоцтовий лігнін характеризується наявністю великої кількості оксигеновмісних функціональних груп (рис. 12), які можуть виступати центрами сорбції та які за вмістом розташовуються у наступній послідовності: Ph-OH > R-OH > R-COOH (табл. 9).

Також лігнін характеризується нерівномірним розподілом частинок за розміром, що варіюються від кількох десятків мікрометрів до кількох міліметрів. (рис. 13) і має добре розвинену пористу структуру на поверхні цих частинок з різними розмірами пор. Ця каналоподібна пориста морфологія забезпечує потенційне використання лігніна як сорбента.

Таблиця 9 – Вміст функціональних груп (ммоль/г) в надоцтових лігнінах з аналізу  $^{31}\text{P}$  ЯМР

Зразок лігніну	R-OH	Ph-OH						R-COOH
		$\beta$ -5	4-O-5	5-5	S	G	H	
L60	1,81	0,41	1,20	0,15	0,96	1,96	1,04	0,96
L180	1,72	0,51	1,16	0,22	1,38	1,53	0,92	0,88
LW180	1,64	0,49	1,03	0,27	1,16	1,67	1,13	1,11
LM180	1,55	0,55	1,32	0,22	1,06	1,28	1,03	1,09

L60 та L180 – лігніни від некаталітичного варіння НДРС протягом 60 хв та 180 хв; LW180 та LM180 – лігніни від варіння НДРС протягом 180 хв з використанням вольфрамату натрію та молібдату натрію як каталізаторів.

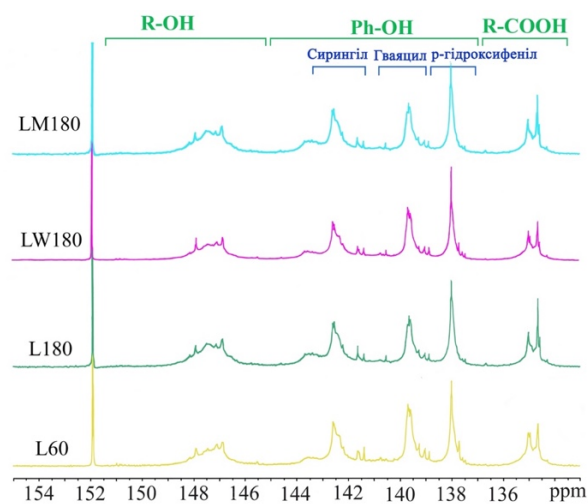


Рисунок 12 – Спектри ЯМР  $^{31}\text{P}$  пероцтових лігнінів.

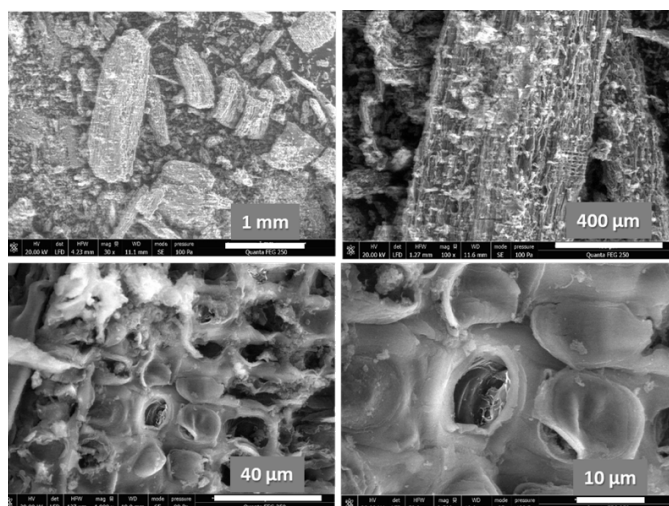


Рисунок 13 – SEM зображення зразка лігніну.

Для надоцтового лігніну значення дзета-потенціалу негативні за рН від 2,0 до 9,0. Це вказує на те, що у водному середовищі в широкому діапазоні рН частинки лігніну мають негативні заряди на своїх поверхнях. Значення дзета-потенціалу стає більш негативним зі збільшенням рН, що свідчить про те, що кількість негативних зарядів на лігніні збільшується зі збільшенням рН. Це

можна пояснити тим фактом, що лігнін має високий вміст оксигеновмісних функціональних груп, які депротонуються у водному середовищі. Таким чином, фіксація позитивно заряджених сполук на поверхні лігніну посилюється в умовах лужних значень рН. Дослідження впливу часу контакту під час сорбції барвника на ефективність видалення метиленового синього з водного середовища свідчать про досить швидке поглинання катіонного барвника на початку процесу, досягаючи повної рівноваги протягом 180 хв контакту. Максимальна сорбційна здатність надоцтового лігніну склала 58,2 мг катіонного барвника на 1 г лігніну.

Просочення лігніну NaOH та  $H_3PO_4$  з наступною карбонізацією дозволило підвищити його сорбційну здатність завдяки утворенню матеріалу з високорозвиненою поверхнею. Питома поверхня всіх вуглецевих матеріалів перевищує значення цього параметра для вихідного лігніну на порядок. Середній діаметр пор вуглецевих сорбентів знаходиться в межах 1,186-2,821 нм (табл. 10), що свідчить про те, що зразки карбонізованих лігнінів мають мікропористу структуру, в той час як для вихідного лігніну характерна мезопориста структура.

Таблиця 10 – Характеристика поверхні вуглецевих сорбентів та вихідного лігніну

Зразок	БЕТ, м <sup>2</sup> /г	Середній розмір пор, нм	Об'єм пор, см <sup>3</sup> /г	Середній діаметр пор, нм
Лігнін	11,0	47,1	0,01	18,2
Л <sub>п</sub>	87,1	2,2	0,03	1,2
Л <sub>гн</sub>	191,7	3,9	0,31	2,6
Л <sub>офк</sub>	374,3	4,4	0,47	2,8

Л<sub>п</sub> – надоцтовий лігнін карбонізований; Л<sub>офк</sub> – просочений розчином ортофосфатної кислоти лігнін карбонізований; Л<sub>гн</sub> – просочений розчином гідроксиду натрію лігнін карбонізований.

Використання попередньої обробки лігніну 20 мас.% гідроксидом натрію дозволяє збільшити середній розмір пор вуглецевого сорбенту в 1,8 рази, а ортофосфатною кислотою – в 2,0 рази. Для досягнення сорбційної рівноваги у випадку поглинання з водного розчину метиленового синього зразками карбонізованого лігніну Л<sub>п</sub>, Л<sub>гн</sub> та Л<sub>офк</sub> потрібен дещо довший період часу, ніж за використання вихідного лігніну (рис. 13).

Одержаний сорбент характеризується високою сорбційною ємністю щодо катіонного барвника (рис. 13), яка майже не поступається, а в деяких випадках перевищує відомі аналоги. Таким чином, запропонований спосіб утилізації лігніну дозволяє одержати продукти з цінними властивостями для використання в технологіях водоочищення. Важливим етапом утилізації побічних продуктів водоочищення є їхнє зневоднення. Результати дослідження інтенсифікації процесу зневоднення скопу показують, що використання коагулянтів сприяє покращенню його дегідратації. Ефективність зневоднення зростає зі збільшенням дози коагулянта на грам сухих речовин та при переході від сульфату до гідроксохлориду алюмінію (табл. 10).

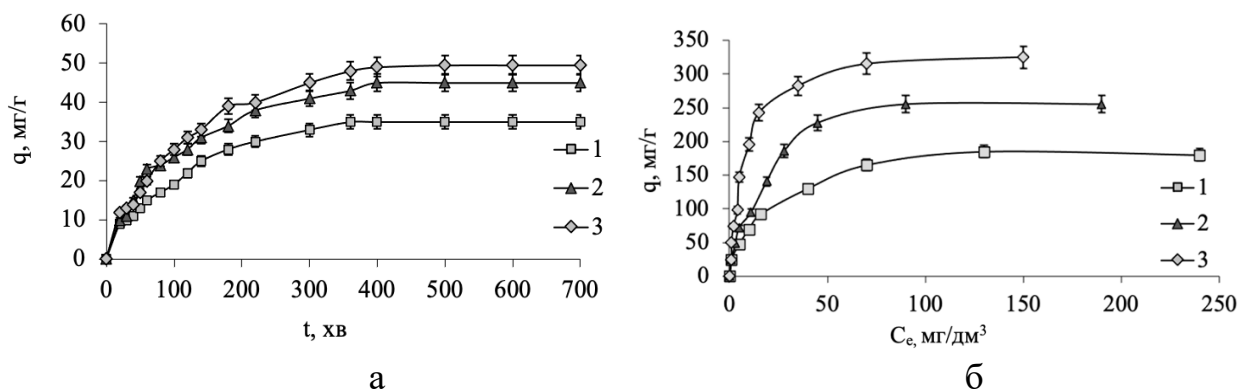


Рисунок 13 – Сорбційна здатність карбонізованих лігнінів: а – вплив тривалості контакту на сорбційну ємність сорбентів щодо метиленового синього; б – залежність сорбційної ємності лігніну від рівноважної концентрації; 1 – Л<sub>п</sub>; 2 – Л<sub>гн</sub>; 3 – Л<sub>офк</sub>.

Таблиця 10 – Вплив витрат реагентів на зневоднення скопу з вмістом сухих речовин 16,2 г/дм<sup>3</sup> та зольністю 30,5 %

Реагент	Доза, мг/г сухих речовин	Каламутність фільтрату, мг/дм <sup>3</sup>	Вологість осаду, %	$t \cdot 10^8$ , м/кг
-	-	554	79,9	177,6
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	50	470	77,9	111,1
	70	385	78,3	45,4
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	50	218	76,6	63,4
Полімін СК	2	190	78,9	19,1
	5	168	79,2	14,3
	10	105	80,2	9,5
Магнафлок 10	2	200	82,1	19,0
	5	120	82,8	5,1
Цитаг 7563	2	375	80,9	16,7
	5	200	83,9	3,8
Праестол 650BC	2	500	80,8	17,1
	5	275	79,8	4,7
Перкол 455	2	437	80,2	10,6
	5	200	80,4	0,9

У реальних промислових умовах роботи локальних очисних споруд будівництво окремих апаратів для очищення фільтратів є недоцільним. З точки зору ресорсоефективності, найкращим способом утилізації фільтрату є його подача на локальні очисні споруди. Буде мати місце певна рециркуляція води на очисних спорудах, але це зменшить таким чином навантаження на біологічну очистку загальнозаводських очисних споруд.

Відпрацьовані матеріали можуть бути ефективно утилізовані як компоненти органічних та неорганічних композитів. Основним ефектом використання відходів водоочищення як добавок до будівельних сумішей є прискорення тужавлення та твердіння цементних сумішей. Оптимальним є використання добавки у кількості, що не перевищує 1 мас.%, оскільки саме за цієї витрати не відбувається погіршення показників міцності цементних

композитів. Введення скопу в композицію епоксикомпозиту у кількості 20 мас.% дозволяє підвищити його стійкість до дії агресивних середовищ, таких як органічні розчинники, пероксид гідрогену, нітратна кислота та морська вода.

**Сьомий розділ роботи** присвячено створенню схем технологічних процесів очищення підсіткових вод і наведено їхнє техніко-економічне обґрунтування. Розроблено схему технології локальної очистки підсіткових вод від виробництва картону тарного з макулатури (рис. 16), яка передбачає уловлювання довгого та середнього волокна на дисковому фільтрі, освітлення води у флотаційній камері і доочищення її на механічному фільтрі. В даному випадку флотопіна зневоднюється на шнековому фільтр-пресі і подається на утилізацію. Вловлене на дисковому фільтрі волокно подається в басейн скопу, звідки надходить в композиційний басейн. Освітлена вода та фільтрат подаються повторно на технологічні потреби.

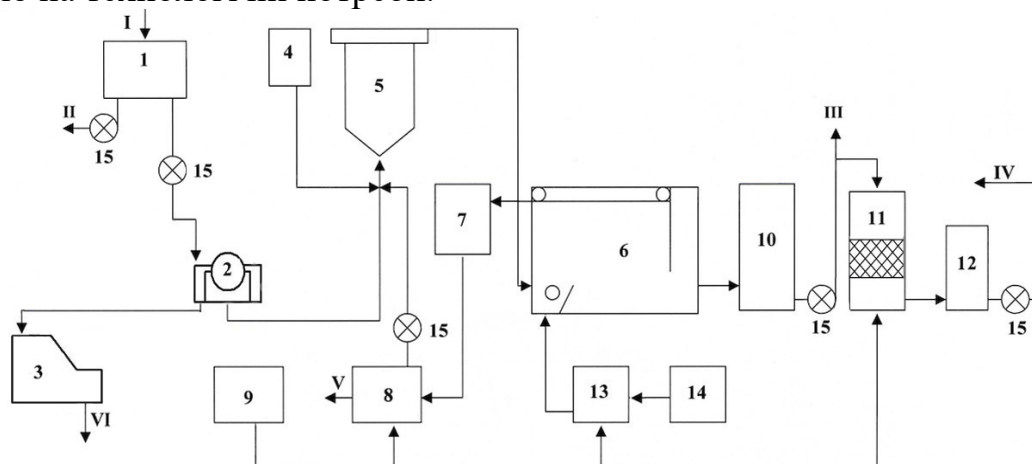


Рисунок 16 – Схема технології очищення та використання підсіткових вод у виробництві картону тарного макулатурного: I – підсіткові води на локальне очищення; II – технологічна вода у відділ розпуску макулатури та сухого браку; III – вода на технологічні потреби; IV – очищені підсіткові води на технологічні потреби; V – осад на утилізацію; VI – скоп на повторне використання; 1 – бак підсіткових вод, 2 – дисковий фільтр, 3 – басейн скопу, 4 – бак розчину коагулянту з дозатором, 5 – змішувач, 6 – флотаційна камера, 7 – приймач флотопіни, 8 – фільтр-прес, 9 – бак розчину флокулянту з дозатором, 10 – бак освітлених підсіткових вод, 11 – фільтр з зернистим завантаженням, 12 – бак освітлених підсіткових вод, 13 – пневматична камера, 14 – компресор, 15 – насос.

Схема технології локального очищення підсіткових вод від виробництва паперу санітарно-гігієнічного призначення з макулатурної (рис. 17) ґрунтується на тому, що підсіткова вода з басейну подається у флотаційну камеру після змішування в змішувачі з розчином коагулянту (5/6 гідроксихлориду алюмінію), в яку також подається з пневматичної камери водоповітряна суміш. Освітлена вода після флотаційної камери частково повертається для повторного використання для технологічних потреб, а інша частина подається на насипні фільтри.

Розроблена схема технології очищення та використання підсіткових вод у виробництві паперу для гофрування з макулатури (рис. 17) дещо відрізняється від схеми технології локального очищення підсіткових вод від виробництва картону макулатурного. Надлишкові підсіткові води пропускаються через

сітчастий мікрофільтр для уловлювання крупного волокна, лише потім змішуються з коагулянтном і направляються у флотаційну камеру. Уловлена флотопіна в даному випадку не використовується у виробництві, а подається на утилізацію. Фільтрат з фільтр-пресів, доцільно змішувати з потоком води, що направляється на освітлення у флотаційну камеру. Фільтрат подається у виробництво на промивання сіток та ущільнення сальників вакуум-насосів.

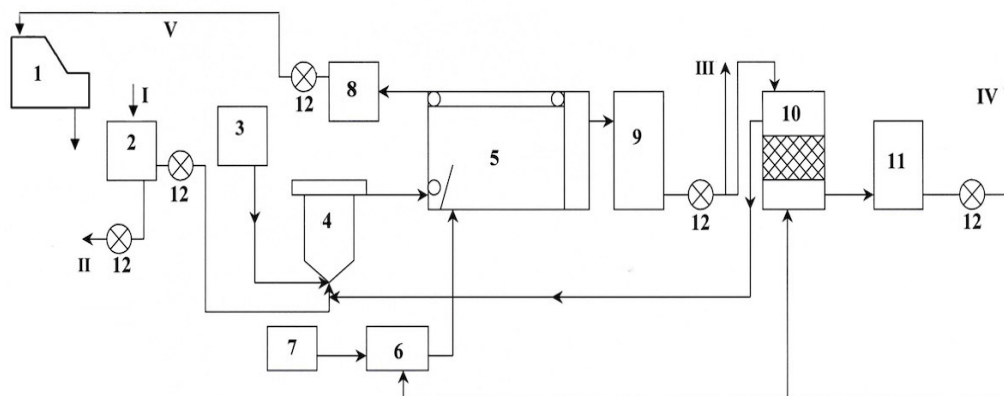


Рисунок 17 – Схема технології очищення та використання очищених стічних вод у виробництві паперу санітарно-гігієнічного призначення з макулатури: I – підсіткові води на локальне очищення; II – технологічна вода у відділ розпуску макулатури та сухого браку; III – вода на технологічні потреби; IV – освітлені підсіткові води на технологічні потреби; V – скоп на повторне використання; 1 – композиційний басейн, 2 – бак підсіткових вод, 3 – бак розчину коагулянту з дозатором, 4 – змішувач, 5 – флотаційна камера, 6 – пневматична камера, 7 – компресор, 8 – фільтр-прес, 9 – бак освітленої води, 10 – фільтр з зернистим завантаженням, 11 – бак освітлених підсіткових вод, 12 – насос.

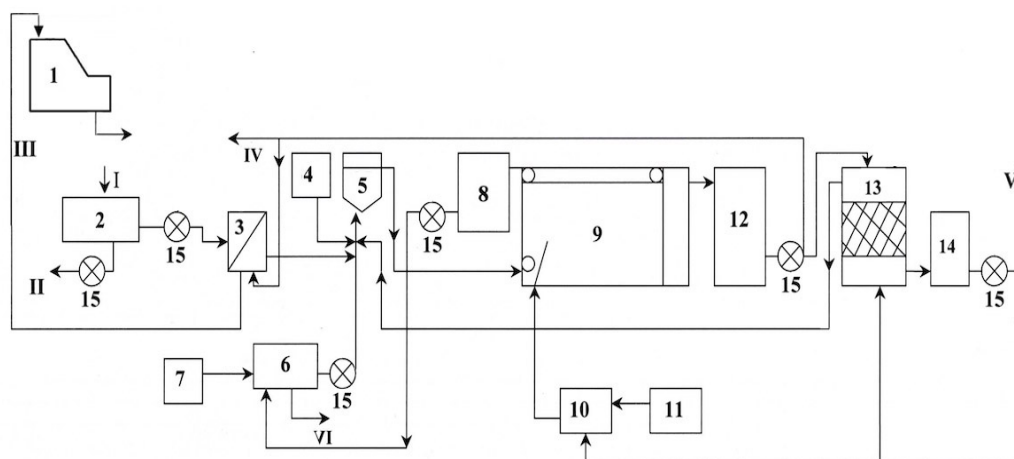


Рисунок 18 – Схема технології очищення та використання очищених підсіткових вод у виробництві паперу для гофрування з макулатури: I – стічна вода на локальне очищення; II – технологічна вода у відділ розпуску макулатури та сухого браку; III – скоп на повторне використання; IV – вода на технологічні потреби; V – освітлена води на технологічні потреби; VI – осад на утилізацію; 1 – композиційний басейн, 2 – бак підсіткових вод, 3 – похиле сито, 4 – баки розчину коагулянту з дозатором, 5 – змішувач, 6 – фільтр-прес для зневоднення флотопіни, 7 – бак розчину флокулянту з дозатором, 8 – приймач флотопіни, 9 – флотаційна камера, 10 – пневматична камера, 11 – компресор, 12 – бак фільтрату, 13 – фільтр з зернистим завантаженням, 14 – бак освітлених підсіткових вод, 15 – насос.

Крім того, одержаний фільтрат також використовується для промивання механічних насипних фільтрів. Зібране у флотаційній камері волокно



направляється на повторне використання у виробництво паперу та картону з макулатури. Зміна показників основних забруднень підсіткових вод у процесі очищення представлено в табл. 11.

Таблиця 11 – Показники води на етапах очищення підсіткових вод від виробництва картонно-паперової продукції з макулатури

Показник	Показники води, мг/дм <sup>3</sup>			
	Надлишкові підсіткові води	Підсіткові води після вловлювання волокна	Підсіткові води після флотаційного очищення	Підсіткові води після фільтрування
Від виробництва картону макулатурного				
Завислі речовини	2700-3100	1000-1500	30-40	3-7
ХСК	400-450	200-250	100-150	70-80
БСК <sub>5</sub>	230-280	140-170	50-90	4-7
Хлориди	20-35	20-35	25-40	25-40
Сульфати	220-250	150-180	100-120	100-120
Амоній	1-3	1-3	1-3	1-3
Нітрати	2-4	2-4	2-4	2-4
Від виробництва санітарно-гігієнічного паперу з макулатури				
Завислі речовини	1900-2200	-	30-40	4-8
ХСК	380-410	-	100-150	80-90
БСК <sub>5</sub>	200-230	-	50-90	4-7
Хлориди	20-35	-	25-40	25-40
Сульфати	220-250	-	100-150	120-150
Амоній	1-3	-	1-3	1-3
Нітрати	2-4	-	2-4	2-4
Від виробництва паперу для гофрування з макулатури				
Завислі речовини	2200-2500	1000-1500	30-40	3-7
ХСК	400-450	200-250	100-150	70-80
БСК <sub>5</sub>	210-250	140-170	50-90	4-7
Хлориди	20-35	20-35	25-40	25-40
Сульфати	220-250	150-180	100-150	100-150
Амоній	1-3	1-3	1-3	1-3
Нітрати	2-4	2-4	2-4	2-4

Розроблена також схема використання біосорбенту в технології очищення підсіткових вод, що містять синтетичні барвники (рис. 20).



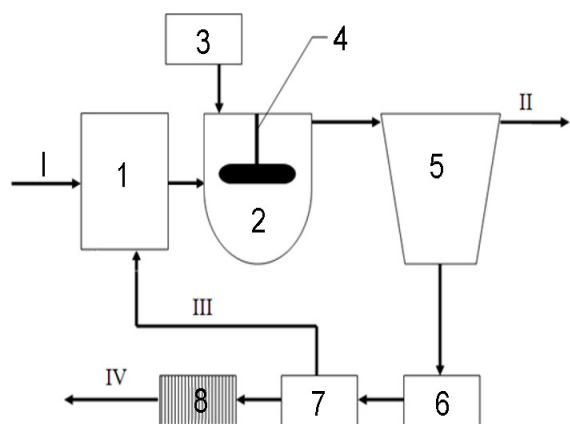


Рисунок 20 – Схема технології очищення підсіткових вод від барвників біосорбентами: I – підсіткові води; II – вода очищена; III – фільтрат з фільтр-преса; IV – сухий біосорбент на утилізацію; 1 – збірник води; 2 – камера сорбційного очищення; 3 – дозатор; 4 – перемішувачий пристрій; 5 – сепаратор для відділення відпрацьованого біосорбенту; 6 – збірник відпрацьованого сорбенту; 7 – фільтр-прес; 8 – сушарка відпрацьованого біосорбенту.

Зміна показників основних забруднень у процесі очищення підсіткових вод від виробництва забарвлених видів картонно-паперової продукції представлено в табл. 12.

паперової продукції представлено в табл. 12.

Таблиця 12 – Показники води на етапах очищення

Показник, одиниця вимірювання	Підсіткові води	Підсіткові води після видалення волокна	Очищені підсіткові води
Завислі речовини, мг/дм <sup>3</sup>	1900-2200	30-40	4-7
ХСК, мг/дм <sup>3</sup>	380-410	100-150	40-70
Кольоровість, °КПШ	560-600	230-250	25-30
Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	20-35	25-35	25-35
Сульфати, мг/дм <sup>3</sup>	220-250	100-150	100-150

У випадку реалізації запропонованих технологій локального водоочищення капітальні та експлуатаційні витрати, а також собівартість очищених підсіткових вод складуть для схеми на рис. 16 – 15 млн грн, 8,6 млн грн та 1851 грн/1000 м<sup>3</sup>; для схеми на рис. 17 – 13 млн грн, 8,4 млн грн та 1837 грн/1000 м<sup>3</sup>; для схеми на рис. 18 – 14,5 млн грн, 8,5 млн грн та 1861 грн/1000 м<sup>3</sup>; для схеми на рис. 19 – 976 тис грн, 12,6 млн грн та 1620 грн/1000 м<sup>3</sup>.

## ВИСНОВКИ

У результаті виконаних теоретичних та експериментальних досліджень створено та поглиблено наукові основи ресурсоефективних комплексних технологій очищення підсіткових вод виробництва картонно-паперової продукції для забезпечення раціонального водокористування та ресурсозбереження на підприємствах целюлозно-паперової галузі.

1. Встановлено взаємозв'язок між ефективністю освітлення підсіткових вод і використанням скопу та допоміжних хімічних реагентів для водоочищення у виробництві макулатурного картону і показано, що важливим фактором, який впливає на якість підсіткових вод та готової продукції є співвідношення витрат зазначених компонентів. Показано, що з використанням катіонних флокулянтів з витратою 0,025 - 0,100 % від маси а.с.с. та за вмісту скопу до 20 % показники якості підсіткових вод сягають максимальної ефективності, механічна міцність картону вища, ніж у випадку застосування чисто макулатурної маси зі скопом.

2. У результаті детального вивчення ефективності освітлення підсіткової води в залежності від компонентного складу макулатурної суспензії, встановлено наступну закономірність: за використання катіонних крохмалів і катіонних флокулянтів в дозах від 1,0 % та 0,1 % відбувається значне зниженням концентрації вуглеводів в підсіткових водах до менше ніж 20 мг/дм<sup>3</sup> та підвищення показників якості картону за рахунок істотного покращення утримання маси на сітці та збільшення швидкості її фільтрування.

3. Встановлено, що компоненти макулатурної маси по різному впливають на ефективність процесів флокуляції та коагуляції підсіткових вод. За використання коагулянтів і флокулянтів крохмали ефективно видаляються з води навіть за невеликих доз реагентів (2-10 мг/дм<sup>3</sup>) і не впливають на каламутність освітленої на локальних очисних спорудах води, незважаючи на значну їхню концентрацію в підсіткових водах. Ефективність коагулянтів зростає з переходом від сульфату алюмінію до гідроксохлоридів алюмінію. Мінеральні наповнювачі, що використовуються у виробництві картонно-паперової продукції, утворюють у воді стійкі суспензії та погано видаляються за використання коагулянтів і флокулянтів, незалежно від типу і дози реагенту. Зниження їхньої концентрації у воді відбувається під час оброблення реагентами з наступним фільтруванням.

4. Встановлено, що обробка нативного кукурудзяного крохмалю епоксипропілтриетаноламонійхлоридом дозволяє отримати катіонний крохмаль з вмістом нітрогену 1,7-3,5 %, який характеризується високою ефективністю у зменшенні каламутності підсіткових вод і покращенні властивостей макулатурного картону. Крім того, одержаний крохмаль покращує утримання маси на сітці під час формування полотна і за здатністю зменшувати каламутність підсіткових вод перевищує відомі катіонні флокулянти.

5. Показано, що під час флотаційного очищення попередньо відстоюної води можна досягти високої ефективності процесу освітлення підсіткових вод з використанням коагулянтів і флокулянтів. Цей метод по своїй ефективності істотно перевищує відстоювання у видаленні мінеральних наповнювачів. Застосовуючи фільтрування на насипних фільтрах можна отримати освітлену воду з вмістом завислих речовин 3-8 мг/дм<sup>3</sup>, яка придатна до використання в технологічних процесах виробництва паперу та картону.

6. Оцінено ефективність освітлення підсіткових вод за використання в композиції картону первинного целюлозного волокна з НДРС. Одержані результати свідчать про те, що первинне волокно з НДРС є цілком придатним для заміни вторинного волокна у виробництві картону тарного, що має позитивний вплив на зменшення обсягів утворення забруднених стічних вод, а також волокнисто-неорганічних відходів водоочищення.

7. Доведено ефективність використання способів хімічного модифікування для підвищення сорбційної ємності неволокнистих рослинних відходів агропромислового комплексу щодо синтетичних барвників для їх поглинання з підсіткових вод. Одержані результати свідчать про те, що матеріали на основі рослинної сировини проявляють максимальну сорбційну здатність до катіонних барвників за значень рН 6 та вище. Сорбційна ємність змінюється в широких

межах в залежності від хімічного складу та структури сорбентів і може сягати 60 мг/г.

8. Експериментально встановлено, що надоцтовий лігнін як продукт переробки відпрацьованих варильних розчинів виявляє сорбційну здатність щодо катіонних барвників за рахунок високого вмісту в ньому різних аліфатичних та ароматичних оксигеновмістних функціональних груп, які виступають активними центрами сорбції катіонних забруднювачів з підсіткових вод.

9. У результаті карбонізації надоцтового лігніну одержано вуглецеві сорбенти з питомою поверхнею 87,13-374,32 м<sup>2</sup>/г та об'ємом пор 0,026-0,472 см<sup>3</sup>/г, що характеризуються мікропористою структурою і можуть ефективно використовуватися в технологіях водоочищення. Одержані сорбційні матеріали характеризуються високою сорбційною ємністю щодо синтетичних катіонних барвників, яка сягає 325 мг/г, що свідчить про перспективність їхнього використання для вирішення екологічних проблем забруднення водних об'єктів навколишнього середовища середньомолекулярними токсикантами.

10. Запропоновано способи утилізації відходів водоочищення у складі неорганічних та органічних композитів. Додавання скопу у кількості 20 % до складу епоксикомпозитів дозволяє підвищити стійкість органічних композитів до дії агресивних середовищ таких, як ацетон, етилацетат, концентрований пероксид гідрогену, 20 % розчин нітратної кислоти та морська вода. Використання скопу у кількості 1 % від маси цементного тіста прискорює терміни його тужавлення, як початку, так і кінця, та не має негативного впливу на показники міцності.

11. Розроблено комплексні технології водоочищення підсіткових вод паперових виробництв і наведено їхнє техніко-економічне обґрунтування. Показано, що ефективна реалізація системи локального очищення у виробництві картону тарного макулатурного можлива за капітальних витрат на переоснащення виробничого цеху на рівні 13-15 млн грн, розрахована собівартість очищення підсіткових вод за цих умов складає 1620-1851 грн/1000 м<sup>3</sup>. Економічний ефект від впровадження запропонованих комплексних технологій полягає у їх сумарному позитивному впливі на підвищення ефективності очищення підсіткових вод, збільшення частки використання скопу у виробництві картонно-паперової продукції, зменшення вимоїв дрібного волокна, економії на флокулянтах на зневоднення скопу та економії на його вивезення.

## **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

### ***Статті, у фахових виданнях***

1) Галиш В.В. Вивчення процесів очищення підсіткових вод для повторного використання в целюлозно-паперовій промисловості / В.В. Галиш, Я.В. Радовенчик, М.Д. Гомеля, В.М. Радовенчик // Вісник Хмельницького національного університету. Серія: «Технічні науки». – 2022. – №5. (297). – С.128-133. <https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2022-313-5-128-133> (Категорія «Б») *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень з визначення якості підсіткових вод та їхнього очищення, написання статті.*

- 2) **Галиш В.В.** Вуглецеві сорбенти з пероцтового лігніну / **В.В. Галиш**, І.М. Дейкун, І.М. Трус, В.М. Радовенчик, М.Д. Гомеля // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія. екологія та ресурсозбереження. – 2022. – №3. – С. 69-76. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2022.265362> (Категорія «Б») *Особистий внесок – дослідження сорбційної здатності вуглецевих матеріалів для використання в технологіях водоочищення, написання статті.*
- 3) Барбаш В.А., **Галиш В.В.**, Дейкун І.М. Вплив пероцтової делігніфікації на лігноцелюлозний комплекс біомаси / В.А. Барбаш, **В.В. Галиш**, І.М. Дейкун // Питання хімії та технічної технології. – 2022. – №4. – С. 3-10. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-143-4-3-10> (Категорія «А») *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень з одержання первинного волокна для заміни макулатури, зменшення забрудненості підсіткових вод та їхнього ефективного очищення.*
- 4) **Галиш В.В.**, Дейкун І.М. Ресурсозберігаюча технологія одержання картонно-паперової продукції / **В.В. Галиш**, І.М. Дейкун // Вісник Хмельницького національного університету. Серія: «Технічні науки». – 2021. – №3. (297). – С.112-115. <https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2021-297-3-112-115> (Категорія «Б») *Особистий внесок – дослідження використання первинних целюлозних волокон у виробництві картонно-паперової продукції для заміни макулатури, та інтенсифікації очищення підсіткових вод, написання статті.*
- 5) **Галиш В.В.**, Трус І.М., Радовенчик В.М., Гомеля М.Д. Біосорбенти для очистки стічних вод / **В.В. Галиш**, І.М. Трус, В.М. Радовенчик, М.Д. Гомеля // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія. екологія та ресурсозбереження. – 2021. – №3. – С. 51–57. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2021.241049> (Категорія «Б») *Особистий внесок – дослідження здатності лігноцелюлози поглинати синтетичні барвники з водних розчинів, написання статті.*
- 6) **Галиш В.В.**, Соколовська Н.В., Ніколайчук А.А., Трембус І.В. Сорбційні властивості органосольвентного лігніну щодо метилового синього / **В.В. Галиш**, Н.В. Соколовська, А.А. Ніколайчук, І.В. Трембус // Вісник НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського». – 2020. – №2(19). – С. 47-58. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2020.208327> (Категорія «Б») *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень з визначення стурктурно-сорбційних характеристик лігніну для використання в водоочисних технологіях, написання статті.*
- 7) Фосфорилювання шкаралуп волоських горіхів для підвищення ефективності очищення водних розчинів / А. Ковальчук, Т. Почечун, **В. Галиш**, І. Трус // Технічні науки та технології. – 2018. – №2. – С. 236-244. [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2018-2\(12\)-236-244](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2018-2(12)-236-244) (Технічні науки). *Особистий внесок – визначення сорбційної здатності вихідних та модифікованих шкаралуп волоського горіху для використання в технології водоочищення, написання статті.*

8) Мукало Є.О., Галиш В.В. Одержання й властивості сорбентів із рослинних відходів / Є.О. Мукало, В.В. Галиш // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія. екологія та ресурсозбереження». – 2017. – №1 (16). – С. 90-95. <https://doi.org/10.20535/2306-1626.1.2017.119484> (Технічні науки). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень з визначення сорбційної здатності вихідних та модифікованих шкаралуп абрикосу щодо синтетичних барвників, написання статті.*

**Статті у міжнародних наукометричних журналах**

9) Structural characterization of by-product lignins from organosolv rapeseed straw pulping and their application as biosorbents / V. Halysh, M. Skiba, A. Nesterenko et al. // Journal of Polymer Research. – 2022. – №29. – Article number: 510. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03368-w> (квартиль Q2, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень з визначення структурних характеристик надоцтового лігніну для його використання у технології водоочищення, написання статті.*

10) Application of paper mill sludge from paper production and additional chemical substances in the production of packaging cardboard / V. Halysh, I. Trus, I. Radovenchik et al. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2022. – № 5/6(119). – P. 22-29. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.265112> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження впливу побічних продуктів очищення підсіткових вод паперових виробництв на якість картону, написання статті.*

11) Starch modification to ensure resource savings and environmental safety in the production cardboard from waste paper / V. Halysh, I. Trus, M. Tverdokhlib et al. // Journal of Ecological Engineering. – 2022. – № 23(11). – P. 68-75. <https://doi.org/10.12911/22998993/153393> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження використання модифікованих крохмалів як коагулянтів дрібного волокна для забезпечення ефективного освітлення підсіткових вод, написання статті.*

12) The technical and economic feasibility for the production of cellulose from non-wood – agricultural residues / V. Halysh, I. Deykun, A. Nikolaichuk et al. // Ecological Engineering & Environmental Technology. – 2022. – № 23(6) . – P. 99-103. <https://doi.org/10.12912/27197050/152914> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – виконання техніко-економічного обґрунтування виробництва первинного волокна для заміни макулатури та для забезпечення ефективного локального очищення підсіткових вод, написання статті.*

13) Trembus I., Hondovska A., Halysh V. et al. Feasible Technology for Agricultural Residues Utilization for the Obtaining of Value-Added Products / I. Trembus, A. Hondovska, V. Halysh et al. // Ecological Engineering and Environmental Technology. – 2022. – №23(2). P. 1–8. <https://doi.org/10.12912/27197050/145732> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – реалізація хімічного перероблення рослинних відходів для використання в паперовій галузі для зменшення вимоїв волокна та ефективного очищення підсіткових вод, написання статті.*

- 14) **Halysh V.**, Sevastyanova O., Pikus S. et al. Sugarcane bagasse and straw as low-cost lignocellulosic sorbents for the removal of dyes and metal ions from water / **V. Halysh**, O. Sevastyanova, S. Pikus et al. // Cellulose. – 2020. – 27(14) . – P.8181-8197. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03339-8> (квартиль Q1, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження структурних особливостей рослинної сировини, її здатності щодо сорбції синтетичних барвників з водних розчинів, узагальнення результатів, аналітичний огляд літератури, написання статті.*
- 15) **Halysh V.V.**, Skiba M.I. Chemical composition and sorption properties of lignocellulosic complexes of fruit seed shells and walnut shells / **V.V. Halysh**, M.I. Skiba // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2021. – №1 . – P. 16–23. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-134-1-16-23> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження структури шкаралуп плодово-ягідних кісточок, визначення їхніх сорбційних характеристик для використання в технологіях водоочищення, написання статті.*
- 16) **Halysh V.**, Trus I., Nikolaichuk A. et al. Spent biosorbents as additives in cement production / **V. Halysh**, I. Trus, A. Nikolaichuk et al. // Journal of Ecological Engineering. – 2020. – №21 (2). – P. 131-138. <https://doi.org/10.12911/22998993/116328> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень з встановлення впливу побічних продуктів водоочищення на якість цементу, написання статті.*
- 17) **Halysh V.**, Trus I., Gomelya M. et al. Utilization of modified biosorbents based on walnut shells in the processes of wastewater treatment from heavy metal ion / **V. Halysh**, I. Trus, M. Gomelya et al. // Journal of Ecological Engineering. – 2020. – №21 (4). – P. 128-133. <https://doi.org/10.12911/22998993/119809> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження способу утилізації відпрацьованих біосорбентів, які є відходами процесу водоочищення, написання статті.*
- 18) Trembus I., **Halysh V.** Wheat straw solvolysis delignification / Trembus I., Halysh V. // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2019. – №54(5). – P. 986-992. [https://journal.uctm.edu/node/j2019-5/14\\_18-212\\_986-992.pdf](https://journal.uctm.edu/node/j2019-5/14_18-212_986-992.pdf) (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – оптимізація параметрів одержання целюлози для використання в паперовій галузі для зменшення вимоїв волокна та ефективного очищення підіткочових вод, написання статті.*
- 19) Effect of oxidative treatment on composition and properties of sorbents prepared from sugarcane residues / **V. Halysh**, O. Sevastyanova, D. M. de Carvalho et al. // Industrial Crops and Products. – 2019. – №139. – 111566. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111566> (квартиль Q1, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження здатності біосорбентів поглинати синтетичні барвники з водних розчинів, написання статті.*
- 20) Trembus I.V., Sokolovska N.V., **Halysh V.V.** et al. Low-temperature method for manufacturing of cellulose from wheat straw / I.V. Trembus, N.V. Sokolovska, **V.V. Halysh** et al. // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2019. – №1. – P. 116-122. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-122-1-116-122> (квартиль Q3,

індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження процесу одержання целюлози для використання в паперовій галузі для попередження забруднення та ефективного очищення підсіткових вод, написання статті.*

21) Deykun I. Rapeseed straw as an alternative for pulping and papermaking / I. Deykun, **V. Halysh**, V. Barbash // Cellulose Chemistry and Technology. – 2018. – №53. – P. 833-839. [https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9-10\(2018\)/p.833-839.pdf](https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9-10(2018)/p.833-839.pdf) (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідженням делігніфікації соломи ріпаку для заміни макулатурного волокна, покращення якості підсіткових вод та подальшого їхнього ефективного очищення, написання статті.*

22) **Halysh V.**, Sevastyanova O., Riazanova A.V. et al. Walnut shells as a potential low-cost lignocellulosic sorbent for dyes and metal ions / **V. Halysh**, O. Sevastyanova, A.V. Riazanova et al. // Cellulose. – 2018. – Vol. 25. № 8. – P. 4729-4742. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1896-y> (квартиль Q1, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень з визначення сорбційної здатності шкаралуп волоського горіху у поглинанні синтетичних барвників з водних розчинів, написання статті.*

23) Trembus I.V., Trophimchuk Ju.S., Galysh V.V. Preparation of pulp from sunflower stalks using peroxy acids / I.V. Trembus, Ju.S. Trophimchuk, V.V. Galysh // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2018. № 2. – P. 122-127. <http://vhht.dp.ua/wp-content/uploads/pdf/2018/2/Trembus.pdf> (індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження надоцтової делігніфікації для заміни вторинного волокна первинним для попередження забруднення та ефективного очищення підсіткових вод, написання статті.*

24) Development of effective technique for the disposal of the prunus armeniaca seed shells / Halysh V., Trembus I., Deykun I. et al. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. Vol. 1, № 10. – P. 4–9. <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/123979/119359> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження сорбційної здатності кісточок абрикосу для використання в процесах водоочищення, написання статті.*

#### **Монографії та розділи монографій**

25) Трус І.М., Галиш В.В., Гомеля М.Д. Розробка методів переробки осадів та відпрацьованих біосорбентів для створення маловідходних технологій очищення води. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2023. – 115. с. *Особистий внесок – розробка способів утилізації побічних продуктів водоочищення.*

26) Trembus I., **Halysh V.** SECTION 5. Resource-saving technology in chemical processing of lignocellulosic raw materials / I. Trembus, **V. Halysh** // Resource- and energy-saving technologies in the chemical industry : Scientific monograph. Riga. Latvia : “Baltija Publishing”. 2022. 272 p. (P. 102-116). <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-219-7-5> *Особистий внесок – одержання целюлозних волокон для заміни макулатурних у виробництві картонно-паперової продукції та для підвищення ефективності очищення підсіткових вод.*

27) Трус І.М., Воробйова В.І., Галиш В.В., Скиба М.І. Розробка поліфункціональних матеріалів для ресурсозберігаючих екологічно безпечних

технологій : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2021. – 216 с. *Особистий внесок – дослідження систем раціонального водокористування та водоочисних технологій з використанням біосорбентів на основі рослинних відходів.*

28) Трус І.М., Галиш В.В., Скиба М.І. та ін. Нові високоефективні методи очищення води від розчинних та нерозчинних поліютантів : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2020. – 272 с. *Особистий внесок – дослідження процесів адсорбції синтетичних барвників з водних розчинів.*

29) Галиш В.В., Трус І.М., Радовенчик Я.В. та ін. Комплексні технології сорбційного очищення води від йонів важких металів : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2020. – 152 с. *Особистий внесок – дослідження сорбційних властивостей рослинних матеріалів для використання в технологіях водоочищення.*

30) Trembus I., Halysh V. Organosolv pulping of wheat straw / I. Trembus, V. Halysh // Relevant Issues of Development and Modernization of the Modern Science: the Experience of Countries of Eastern Europe and Prospects of Ukraine. – 2018. – P. 359-380. [http://dx.doi.org/10.30525/978-9934-571-26-8\\_19](http://dx.doi.org/10.30525/978-9934-571-26-8_19) *Особистий внесок – оптимізація параметрів одержання целюлози для заміни макулатури, попередження забруднення та ефективного локального очищення стічних вод.*

#### **Патенти на корисну модель**

31) Галиш В.В., Дейкун І.М. Спосіб одержання целюлозного продукту. Патент на корисну модель № 148739. Україна: МПК (2006.01): D21C 3/00, D21C 3/20, B01J 20/22, B01J 20/30; № u202103802, заявл. 05.07.2021; опубл. 08.12.2021, бюл. №49. *Особистий внесок – експериментальні дослідження з одержання целюлозного продукту для заміни макулатури, зменшення вимоїв волокна та ефективного локального очищення стічних вод, пошук аналогів.*

32) Галиш В.В., Дейкун І.М. Спосіб одержання волокнистої маси для виготовлення паперу для друку. Патент на корисну модель № 151590. Україна: МПК (2006): D21D 5/00, D21H 11/04; № u202107582 заявл. 24.12.2021; опубл. 17.08.2022, бюл. №33. *Особистий внесок здобувача – експериментальні дослідження з одержання волокнистої маси для попередження забруднення та ефективного локального очищення стічних вод, пошук аналогів, написання текстової частини патенту, реферату та формули.*

33) Галиш В.В., Трус І.М., Гомеля М.Д., Радовенчик В.М. Спосіб утилізації біосорбентів рослинного походження в складі цементів загальнобудівельного призначення. Патент на корисну модель № 149831. Україна: МПК (2006): C04B 22/00, C04B 7/00; № u202006598 заявл. 13.10.2020; опубл. 15.09.21, бюл. №37. *Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями з дослідження способу утилізації побічних продуктів водоочищення, написання текстової частини.*

34) Галиш В.В., Білявський С.О., Сарахман Р.Б. Спосіб одержання сорбентів зі шкаралуп волоських горіхів. Патент на корисну модель № 132298. Україна: МПК (2006.01): B01J 20/30, B01J 20/22; № u201808208 заявл. 25.07.2018; опубл. 25.05.2019, бюл. №4. *Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями з одержання сорбентів для використання*



у технологіях водоочищення, пошук аналогів, написання тексту патенту, реферату та формули.

35) Ковальчук А.І., Почечун Т.П., **Галиш В.В.**, Трус І.М. Спосіб одержання рослинних сорбентів. Патент на корисну модель №134509. Україна: МПК (2006.01): B01J 20/22; № u201811323 заявл.19.11.2018; опубл. 27.05.2019, бюл. №10. *Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями з одержання сорбентів для очищення води, пошук аналогів, написання текстової частини.*

**Праці, які засвідчують апробацію наукових результатів**

36) **Halysh V.V.**, Gomelya M.D. Starch modification for efficient paper production / V.V. Halysh, M.D. Gomelya // Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” and Workshop “Microwaves and Nanoparticles for Real-Time Detection of Human Pathogens”. – 19-20 October 2022. – Kyiv, Ukraine. – P. 75.

37) **Halysh V.V.** Processing of lignocellulosic complex of annual and fast-growing plants / V.V. Halysh // Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” and Workshop “Microwaves and Nanoparticles For Real-Time Detection of Human Pathogens”. – 19-20 October 2022. – Kyiv, Ukraine. – P. 76.

38) **Halysh V.**, Deykun I. Liquid waste of organosolvent delignification of rape straw / V. Halysh, I. Deykun // XXII Міжнародна науково-практична конференція ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО, 20-21 травня, 2021. – Київ, Україна. – 2021. – С. 119-122.

39) Kryvosheiev A. Reduction of wastewater turbidity in the production of paper and cardboard / A. Kryvosheiev, A. Vozovich, **V. Halysh** // Збірник тез VII Міжнародна науково-практичної конференції «ЧИСТА ВОДА. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ, ПРИКЛАДНІ ТА ПРОМИСЛОВІ АСПЕКТИ», 25-26 листопада 2021. – Київ, Україна. – 2021. – С. 41-44.

40) Ганжук А. Скоп паперових виробництв як наповнювач полімерних матеріалів / А. Ганжук, **В. Галиш**, Д. Старокадомський // Збірник тез доповідей XIII Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнарод. участю «Хімічні проблеми сьогодення», 25-27 березня 2020. – Вінниця, Україна. – 2020. – С. 160.

41) Утилізація твердих відходів виробництва паперу та картону у складі полімерних матеріалів / А.М. Ганжук, **В.В. Галиш**, Д.Л. Старокадомський, М.Д. Гомеля // XXI Міжнародна науково-практична конференція ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО, 21-22 травня 2020. – Київ, Україна. – 2020. – С. 139-141.

42) Сорбція метиленового синього органосольвентним лігніном / Н.В.Соколовська, **Галиш В.В.**, А.А. Ніколайчук, І.В. Трембус // XXI Міжнародна науково-практична конференція ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО, 21-22 травня 2020. – Київ, Україна. – 2020. – С. 231-233.

43) Sokolovska N. Agricultural residues delignification / N. Sokolovska, **V. Halysh**, I. Trembus // XVIII міжнародна науково-практична конференція студентів,

- аспірантів і молодих вчених ”Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”, 21-22 травня 2020. – Київ, Україна. – 2020. – С. 139-141.
- 44) Очистка стічних вод паперових виробництв методом коагуляції / С. Гарбарчук, В. Костюченко, О. Бортнік, А. Ганжук, **В. Галиш** // Збірник тез VI Міжнародна науково-практичної конференції «ЧИСТА ВОДА. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ, ПРИКЛАДНІ ТА ПРОМИСЛОВІ АСПЕКТИ», 14-15 листопада 2019. – Київ, Україна. – 2019. – С. 80.
- 45) Утилізація скопу паперових виробництв / А. Ганжук, С. Гарбарчук, **В. Галиш**, Д. Старокадомський // Збірник тез VI Міжнародна науково-практичної конференції «ЧИСТА ВОДА. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ, ПРИКЛАДНІ ТА ПРОМИСЛОВІ АСПЕКТИ», 14-15 листопада 2019. – Київ, Україна. – С. 81.
- 46) Дослідження хімічного складу рослинних відходів агропромислового комплексу / А. Гондовська, С. Горяной, А. Гусол, **В. Галиш** // XX Міжнародна науково-практична конференція ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО, 28 листопада 2018. – Київ, Україна. – 2018. – С. 49-50.
- 47) **Halysh V.** Influence of delignification conditins of solid agricultural wastes on the composition of spent solutions / V. Halysh, I. Deykun, I. Trembus // Book of abstract Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”, 23-24 May 2018. – Kyiv, Ukraine. – 2018. – P. 64.
- 48) **Halysh V.** Chemical composition of spent liquors after peracid delignification of plant waste of agriculture / V. Halysh, I. Deykun, I. Trembus // Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference "International Trends In Science And Technology", 16 March 2018. – Warsaw, Poland. – 2018. – P. 47-49.
- 49) Попередження забруднення стічних вод при виробництві картону тарного макулатурного / А. Атаманчук, А. Ковальчук, Т. Почечун, **В. Галиш** // XV міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених ”Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”, 28 листопада 2018. – Київ, Україна. – 2018. – С. 125-126.
- 50) Оцінка придатності використання твердих рослинних відходів для хімічної переробки / А. Коваленко, А. Атаманчук, А. Гондовська, **В. Галиш** // XV міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених ”Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”, 28 листопада 2018. – Київ, Україна. – 2018. – С. 147-148.
- 51) Мукало Є.О., **Галиш В.В.** Сорбція барвників на лігноцелюлозних сорбентах / Є.О. Мукало, В.В. Галиш // Збірник тез доповідей X Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з між народ. участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27-29 березня 2017. – Вінниця, Україна. – 2017. – С. 270.
- 52) Білявський С.О. Окисно-органосольвентне модифікування рослинних відходів / С.О. Білявський, Р.Б. Сарахман, **В.В. Галиш** // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», 1-2 грудня 2016. – Харків, Україна. – 2016. – С. 11-12.

## АНОТАЦІЯ

Галиш В.В. КОМПЛЕКСНІ РЕСУРСОЕФЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ВОД ПАПЕРОВИХ ВИРОБНИЦТВ. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – Технологія водоочищення. – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, 2023.

Вивчено вплив використання флокулянтів на процеси формування картону з вторинного волокна та з використанням скопу в його композиції. Показано, що зі збільшенням витрат скопу до 50 % від маси целюлозного волокна відбувається зниження ефективності утримання макулатурної маси на сітці у формуванні картонного полотна, в результаті чого зменшуються фізико-механічні показники готової продукції та погіршується якість оборотних вод. Використання катіонних флокулянтів має позитивний вплив на фізико-механічні показники картону з вмістом у ньому скопу до 20 %, у цьому випадку показники міцності готової продукції є навіть вищими, ніж у разі використання чисто макулатурної маси. Вивчено процеси модифікування крохмалів з використанням доступних в Україні реагентів – гексаметилентетраміну, меламіну, епіхлоргідрину та триетаноламіну. Модифікація крохмалю гексаметилолмеламіном, епоксипропілтриетаноламонійхлоридом призводить до покращення якості паперу та підсіткових вод за додавання модифікованих крохмалів у масу. Вони покращують утримання маси на сітці і за даним показником перевищують значення відомих катіонних флокулянтів. Досліджено процес окисно-органосольвентного варіння різних представників недеревної рослинної сировини та оцінена їх придатність до хімічної переробки для одержання целюлозного волокна. Встановлені оптимальні параметри делігніфікації, які дозволяють одержати волокнисті напівфабрикати з високими фізико-механічними показниками за прийняттого виходу та вмісту залишкового лігніну. Одержані результати показали, що оптимальними параметрами некаталітичного варіння є концентрація надоцтової кислоти 10,5 % і тривалість 2,0 год. Встановлено, що використання каталізатора дозволяє зменшити концентрацію надоцтової кислоти в реакційній суміші. Так, у випадку використання як каталізатора вольфрамату натрію оптимальна концентрація надоцтової кислоти складає 8,3 %, молібдату натрію – 8,5 %, а змішаного – 8,0 %. Показано, що використання первинного волокна з недеревної рослинної сировини дозволяє частково, а в деяких випадках повністю, замінити макулатуру. Використання в композиції тарного картону таких первинних волокон сприяє зменшенню забрудненості стічних вод. Така стічна вода може бути легко освітлена шляхом відстоювання та фільтрування, після чого повернута в технологічний процес для заміни свіжої води на спорсках паперо- чи картоноробних машин. Досліджено структуру лігніну, його хімічний склад. Карбонізація лігніну дозволила підвищити його сорбційні властивості завдяки утворенню матеріалу з високорозвиненою поверхнею. Використання попередньої обробки лігніну розчином 20 мас.% гідроксиду натрію дозволяє збільшити середній розмір пор вуглецевого сорбенту в 1,8 рази, а фосфатної кислоти – в 2,0 рази. Одержаний

сорбент на основі лігніну характеризується високою сорбційною здатністю щодо катіонних барвників, яка майже не поступається, а в деяких випадках, перевищує відомі аналоги. Результати дослідження інтенсифікації процесу зневоднення скопу показують, що використання коагулянтів сприяє покращенню його дегідратації. Розроблено ефективні рішення з використання відходів целюлозно-паперових виробництв. Розроблені принципові схеми очистки підсіткових вод від виробництва картонно-паперової продукції з вторинного волокна. Техніко-економічне обґрунтування підтвердило доцільність організації процесу пероцтової делігніфікації з одержанням не лише целюлози, але і виділенням побічних продуктів делігніфікації таких, як лігнін, фурфурол та ксилол, які є дороговартісними речовинами. Повторне використання регенованої оцтової кислоти в процесі варіння забезпечує економне поводження з сировинними ресурсами. Розрахунок економічного ефекту свідчить про доцільність запровадження пероцтового варіння як ефективного способу переробки рослинних відходів. Підтверджена ефективність використання для приготування композиції паперової маси 20 % скопу у поєднанні з катіонним крохмальним клеєм КРОХАМ. Такий підхід дозволяє забезпечити відчутну економію на подальше поводження зі скопом. Розроблена схема використання біосорбенту в технології водоочищення стічних вод, що містять синтетичні барвники. Виконано техніко-економічне обґрунтування застосування оборотних вод в технологічних процесах.

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.

#### **ABSTRACT**

Halysh V.V. COMPLEX RESOURCE-EFFICIENT TECHNOLOGIES FOR WATER TREATMENT FROM PAPER PRODUCTION. - Qualifying scientific work, manuscript. Dissertation for obtaining a scientific degree of Doctor of Technical Sciences (Doctor of Sciences) on a specialty 05.17.21 - Technology of water purification, - National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute named after Igor Sikorsky", Kyiv, 2023.

The influence of the use of flocculants on the processes of cardboard formation from secondary fiber and with the use of sludge in its composition was studied. It is shown that with an increase in the amount of sludge up to 50% of the mass of the cellulose fiber, the efficiency of retaining the waste paper mass on the grid during the formation of the cardboard web decreases, as a result of which the physical and mechanical indicators of the finished products decrease and the quality of circulating water deteriorates. The use of cationic flocculants has a positive effect on the physico-mechanical parameters of the cardboard when it contains up to 20 % of sludge, in this case the strength indicators of the finished product are even higher than in the case of using pure recycled paper. The processes of modification of starches using reagents available in Ukraine - hexamethylenetetramine, melamine, epichlorohydrin and triethanolamine - were studied. Modification of starch with hexamethylolmelamine, epoxypropyltriethanolammonium chloride leads to an improvement in the quality of paper and net water when modified starches are added to the mass. They improve the

retention of mass on the mesh and, according to this indicator, exceed the value of known cationic flocculants. The process of oxidation-organosolvent cooking of various representatives of non-wood plant raw materials was investigated and their suitability for chemical processing to obtain cellulose fiber was evaluated. The optimal parameters of delignification have been established, which allow obtaining fibrous semi-finished products with high physical and mechanical parameters with acceptable yields and residual lignin content. The obtained results showed that the optimal parameters of non-catalytic cooking are a peracetic acid concentration of 10.5% and a duration of 2.0 hours. It was established that the use of a catalyst allows reducing the concentration of peracetic acid in the reaction mixture, so in the case of using sodium tungstate as a catalyst, the optimal concentration of peracetic acid is 8.3%, sodium molybdate - 8.5%, and mixed - 8.0%. It is shown that the use of primary fiber from non-wood plant raw materials allows to partially, and in some cases completely, replace waste paper. The quality of sub-reticulated waters is reduced. Such wastewater can be easily clarified by settling and filtering, after which it is returned to the process to replace fresh water on the spurs of paper and cardboard machines. The structure of lignin and its chemical composition were studied. Carbonization of lignin made it possible to increase its sorption properties, due to the formation of a material with a highly developed surface. The use of pretreatment of lignin with 20 wt.% sodium hydroxide allows to increase the average pore size of the carbon sorbent by 1.8 times, and that of orthophosphoric acid by 2.0 times. The obtained sorbent based on lignin is characterized by a high sorption capacity for cationic dyes, which is almost not inferior, and in some cases, exceeds known analogues. The results of the study of the intensification of the carp dehydration process show that the use of coagulants helps to improve its dehydration. Effective solutions have been developed for the use of pulp and paper waste. Basic schemes for cleaning sub-grid waters from the production of cardboard and paper products from secondary fiber have been developed. The feasibility study confirmed the expediency of organizing the peracetic delignification process with the production of not only cellulose, but also the separation of delignification byproducts such as lignin, furfural, and xylene, which are valuable substances. The repeated use of regenerated acetic acid in the brewing process ensures economical handling of raw materials. The calculation of the economic effect indicates the expediency of the introduction of vinegar cooking as an effective method of utilization of plant waste. The effectiveness of using 20 % sludge in combination with cationized starch glue KROKHAM in the preparation of the composition of paper pulp has been proven. This approach allows for significant savings on further handling of the sludge. A scheme for the use of biosorbent in the water treatment technology of wastewater containing synthetic dyes has been developed. The technical and economic substantiation of the use of recycled water in technological processes was carried out.

The results of the dissertation were tested and implemented at JSC «Paper Institute», LLC «Agrofirma Dityatki», LLC «BPK ATLANT», Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine.