

## ВІДГУК

офіційного опонента – доктора технічних наук, старшого наукового співробітника Вакала Сергія Васильовича на дисертаційну роботу Синельнікова Сергія Дмитровича «Екологічно безпечна утилізація відходів поліетилентерефталату використанням їх для капсулювання мінеральних добрив», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

Детальний аналіз дисертації Синельнікова С. Д. дозволяє сформулювати наступні висновки щодо актуальності, ступеня обґрунтованості основних наукових положень, наукової новизни, достовірності, висновків, рекомендацій, практичного значення та загальної оцінки роботи.

**Актуальність дисертаційної роботи.** Зниження техногенного навантаження на довкілля є ключовим елементом сталого розвитку держави, яке має забезпечувати підтримку високого і стійкого рівня економічного зростання та ефективну охорону довкілля. Одним із аспектів цього питання є вирішення продовольчої проблеми, яка потребує широкого застосування мінеральних добрив. Мінеральні добрива є одним із найефективніших і на теперішній час незамінним засобом збільшення урожайності та поліпшення якості окремих параметрів продукції традиційного рослинництва. Застосування мінеральних добрив аграріями дозволяє не тільки підвищувати якість урожаю сільськогосподарських рослин, а й покращувати фізико-хімічні та біологічні властивості ґрунту. Водночас, інтенсивне застосування мінеральних добрив чинить значний негативний ефект на навколоішнє природне середовище внаслідок забруднення компонентів агроекосистем елементами живлення, які не засвоїлись рослинами. Незасвоєні рослинами водорозчинні мінеральні солі добрив потрапляють у водойми, а сполуки нітрогену, які легко розкладаються в природніх умовах – ще і в атмосферу у вигляді оксидів нітрогену. Згідно з оцінками науковців частка засвоєння рослинами поживних елементів добрив складає близько 50 %. Це означає, що майже половина внесених у ґрунти мінеральних добрив не бере участі у малому біотичному циклі кругообігу, а забруднює агроекосистеми. Одним із ефективних методів зменшення негативного впливу на довкілля від застосуваних мінеральних добрив є використання капсульованих добрив пролонгованої дії. Такі добрива забезпечують повільне вивільнення елементів живлення через оболонку капсули впродовж усього вегетаційного періоду рослин. Одночасно масове виробництво і застосування капсульованих мінеральних добрив пролонгованої дії гальмується

ускладненням технологій нанесення покріттів та значною їх вартістю. Одним із шляхів вирішення питання зменшення вартості екологічно безпечних добрив є застосування в якості компонента капсулотворюючого матеріалу покриття полімерних відходів. Саме такому комплексному підходу з використання полімерних відходів для створення капсули добрив пролонгованої дії, чим досягається мінімізація екологічної небезпеки від застосування мінеральних добрив та утилізація самих полімерних відходів, присвячені дослідження цієї дисертаційної роботи. Як перспективний полімерний відхід досліджувався модифікований поліетилтерефталат (для позначення якого використовується абревіатура ПЕТ або ПЕТФ). Тому дисертаційна робота Синельнікова Сергія Дмитровича, яка направлена на мінімізацію екологічної небезпеки при застосуванні мінеральних добрив та утилізації полімерних відходів поліетилентерефталату, шляхом капсулування гранульованих добрив модифікованим ПЕТФ з одержанням добрив пролонгованої дії, є актуальною та важливою для забезпечення екологічної безпеки держави.

**2. Ступінь обґрунтованості, достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій.** Наукові положення, теоретичні висновки, сформульовані в дисертаційній роботі, викладені в логічній послідовності та є достатньо обґрунтованими. Автором дисертації проведений достатній обсяг теоретичних та експериментальних досліджень, використані відповідні літературні джерела для вирішення поставленого завдання щодо зниження техногенного навантаження на довкілля та підвищення рівня екологічної безпеки рослинництва шляхом застосуванням мінеральних добрив пролонгованої дії, капсулеваних модифікованим поліетилентерефталатом. Ідентичність змісту автореферату і основних положень дисертації підтверджується у повній мірі, автореферат містить тільки ті положення, які мають місце у тексті рукопису дисертації. У процесі детального аналізу дисертаційної роботи та автореферату не виявлено тверджень і висновків, що викликають сумніви, оскільки здобувач використовує науково обґрунтовані підходи і методики, а аналізи складу отриманого продукту проводилися за сучасною методикою.

**3. Наукова новизна одержаних результатів.** В дисертаційній роботі Синельнікова С. Д. розвинуту наукові основи екологічної безпеки агроекосистем. Наукові висновки дисертації ґрунтуються на викладених в розділах 2–5 теоретичних, експериментальних та розрахункових даних. Після аналізу матеріалів дисертації можна відмітити новизну таких результатів:

- Вперше теоретично та експериментально доведено перспективність синтезу капсульованих мінеральних добрив із використанням як капсулоутворюючої композиції модифікованого ПЕТФ, що дозволило отримати новий вид агрономічно ефективного та екологічно безпечного капсульованого добрива пролонгованої дії та утилізувати полімерні відходи, які створюють небезпеку для довкілля;
- Вперше експериментально досліджено позитивний вплив створених капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив на зміну pH ґрунтів та мікробіоту ґрунту, що підтверджує біологічну безпечність нового виду добрива;
- Вперше теоретично та експериментально досліджена гідродинаміка та тепломасообмін процесу капсулювання мінеральних добрив ПЕТФ в установці «киплячого» шару, що дозволило встановити значення коефіцієнтів, необхідних для розрахунку промислового процесу;
- Набули подальшого розвитку дослідження щодо мінімізації негативного впливу капсульованих мінеральних добрив на довкілля.

***4. Практична цінність дисертації.*** Комплексний і творчий підхід дисертанта до створення повільнодіючих добрив дав змогу йому розробити та запропонувати для впровадження спосіб отримання нового виду полімерної дисперсії для капсулювання мінерального добрива. На склад полімерної дисперсії для капсулювання добрив отримано деклараційний патент України на корисну модель. Результати досліджень для впровадження передані в Науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів СумДУ, що підтверджується відповідним актом. Наукові та практичні результати дисертаційних досліджень впроваджено у навчальний процес для студентів спеціальності 101 «Екологія» та 183 «Технології захисту навколошнього середовища» в Національному університеті «Львівська політехніка».

***5. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях.*** Результати основних наукових досягнень, здобутих в процесі виконання дисертаційної роботи, опубліковані автором у 23 наукових публікаціях в тому числі 2 публікації у виданнях, що входять до наукометричних баз даних (Scopus), 5 статей у фахових виданнях із технічних наук, 2 публікації у колективних монографіях, 1 стаття у інших виданнях, 12 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях та один деклараційний патент України на корисну модель.

**6. Щодо завершеності дисертації в цілому**, то можна відмітити, що дисертація є завершеною науковою роботою, яка складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 186 сторінках машинописного тексту, у тому числі: 120 сторінок основного тексту, ілюстровано 50 рисунками, текст містить 18 таблиць, у бібліографії наведено 259 літературних джерела, дисертація містить 4 додатки.

**У вступі** обґрунтовується актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок із науковими програмами, планами і темами. Сформульовано мету і завдання дослідження, наукову новизну, практичну цінність отриманих результатів. Визначено об'єкт та предмет дослідження, наведено методи дослідження, особистий вклад здобувача в надрукованих роботах; надається інформація щодо апробації результатів дисертації та їх опублікування.

**У першому розділі** представлено аналіз науково-технічної літератури стосовно проблем забруднення агроекосистем мінеральними добривами та відходами ПЕТ-пластику і, зокрема детально проаналізовано негативний вплив мінеральних добрив на агроекосистеми та його наслідки. Капсулювання добрив полімерними плівками розглянуто як один із методів зменшення забруднення елементами живлення мінеральних добрив агроекосистем та метод утилізації пластикових відходів. Проведено аналіз області використання пластмасових виробів, моніторинг локалізації відходів ПЕТФ-пластику та перспективні технології його утилізації. На основі аналізу цієї інформації сформульовано цілі та завдання досліджень.

**У другому розділі** надано характеристики об'єкту досліджень та методик проведення експериментальних досліджень. Запропоновано логічно-структурну схему дисертаційних досліджень. Приведено характеристики матеріалів, що використовувались у власних дослідженнях: поліетилентерефталату, амонію нітрату (амонійної селітри), нітроамофоски. Описано методику експериментальних досліджень: методику та апаратуру проведення досліджень процесу вивільнення цільового компоненту; методику визначення проникності полімерних матеріалів; методику модифікування ПЕТФ-відходів; методику покриття твердих частинок в апараті псевдозрідженого шару та методику дослідження тепломасообміну в цьому апараті; методику лабораторних досліджень впливу капсульованих мінеральних добрив на біоценоз; методику дослідження впливу мінеральних добрив на pH ґрунту та на мікробіоту ґрунту. Описано методики та послідовність досліджень впливу мінеральних добрив на кінетику росту тестових рослин у вегетаційних та польових дослідах.

**Третій розділ** присвячено еколо-технологічним дослідженням утилізації відходів ПЕТФ у виробництві капсульованих мінеральних добрив. Основним параметром якості полімерного покриття визначено його проникність, яка визначається фізико-хімічними властивостями плівкоутворювача та параметрами обладнання. Проведено експериментальні дослідження дифузії розчину амонію нітрату через полімерну плівку різної товщини, створену різними типами полімерів. Результати досліджень показують, що полімерні відходи ПЕТФ можуть бути використані як основа плівковірних композицій для створення капсульованих гранульованих мінеральних добрив різної тривалості дії, за умови забезпечення його розчинності, що відіграє вирішальну роль у процесі створення плівковірної композиції та нанесення покриття на гранули мінеральних добрив. Для досягнення розчинності ПЕТФ у етилацетаті проводилось модифікування ПЕТФ шляхом реалізації реакції алкоголізу із використанням як реагенту діетиленгліколю (ДЕГ). У ході експериментальних досліджень визначено температуру процесу і час процесу, мольне співвідношення ПЕТФ : ДЕГ = 1:0,5 та значення залишкового тиску, що дозволило одержати продукт, розчинний у етилацетаті і який з часом розчиниться у ґрунті. Проведені розрахунки кінетики вивільнення елементів мінерального живлення із частинок капсульованої нітроамофоски різної маси з використанням математичної моделі Гумницького – Нагурського дозволили порівняти теоретичні та дослідні результати і визначити відносну похибку, яка лежить в межах 3,0–15,1%, що підтверджує адекватність застосованої математичної моделі процесу вивільнення елементів мінерального живлення із одночіною частинки нітроамофоски, капсульованої плівкою із модифікованого поліетилентерефталату.

**У четвертому розділі** приведено результати технологічних досліджень, описано технологічні рішення в процесі капсулювання мінеральних добрив оболонкою на основі модифікованого ПЕТФ. Процес капсулювання вивчався в апараті псевдозрідженошару. Основними технологічними параметрами процесу капсулювання визначено швидкість та напір повітря, за яких шар твердого матеріалу буде перебувати у стані стійкого псевдозрідження. Розрахунковим методом за допомогою критеріальних залежностей визначено мінімальне значення швидкості, за якої шар матеріалу переходить у псевдозріджений стан, що було підтверджено у подальшому експериментально, як технологічний параметр процесу капсулювання. Результати теоретичного аналізу із використанням експериментальних даних (для газової фази) для досліджуваних базових добрив дозволили визначити зміни гідравлічного опору шару матеріалу у

стані псевдозріження в умовах зрошення у залежності від витрати рідини та величини критерію  $Re_g$ . У результаті проведених експериментальних досліджень тепло- та масообміну процесу капсулювання добрив визначено числові значення коефіцієнтів тепловіддачі  $\alpha$  та коефіцієнтів масовіддачі  $\beta$  які дали змогу встановити необхідне значення витрати плівкоутворювача, для проведення процесу капсулювання гранульованих добрив у апараті циліндричного типу періодичної дії. Розчинність отриманих добрив, згідно з вимогами Європейської норми EN 13266:2001, перевірялась експериментально кондуктометричним методом. Перевірку якості капсулювання контролювали за характером кривої вивільнення. Отримані результати вказують, що кінетичні криві розчинення мають прогнозований характер, процес проходить плавно без різких спадів чи підйомів. Це слугує доказом отримання рівномірного, якісного покриття, яке дає можливість виробляти мінеральні добрива подовженої дії із необхідним часом вивільнення.

**П'ятий розділ** присвячено агроекологічним дослідженням. Результати досліджень впливу капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив на зміну pH ґрунту показують, що зниження pH ґрунтових зразків із добривом в порівнянні з контрольними зразками є ознакою поступового вивільнення компонентів добрива та є позитивним фактором, оскільки при дотриманні такого рівня pH підвищується доступність поживних речовин для рослин. Проведені дослідження впливу мінеральних добрив на мікробіоту ґрунту дозволили визначити, що залежність приросту загальної кількості мікроорганізмів від тривалості експерименту, приріст мікроорганізмів у зразках ґрунту без добрива, як і у зразку ґрунт-добриво сповільнювався, у порівнянні з іншими зразками з рослинами та рослинами й добривом. Визначення впливу мінеральних добрив на кінетику росту тестових рослин відбувалось у ході вегетаційних і дрібно ділянкових польових досліджень. Дані вегетаційних досліджень свідчать про те, що капсульоване добриво (КД) показало себе краще, ніж звичайне гранульоване, завдяки здатності пролонгації, вивільняло елементи живлення повільніше і це давало змогу рослині в більш повній мірі засвоїти їх. Польові дрібноділянкові дослідження впливу мінеральних добрив, капсульованих ПЕТФ на агроекосистеми проводились з картоплею сорту Щедрик, сої сорту Іванка та кукурудзи гібриду Делітоп. За результатами досліджень виконана оцінка екологічної та агрономічної ефективності використання мінеральних добрив, капсульованих ПЕТФ. Для оцінки екологічної ефективності добрива використовувався показник, який характеризує зменшення втрат добрива, у порівнянні із традиційним (гранульованим). Результати дослідів свідчать, що у випадку

вирощування картоплі, з використанням для цього капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив, забруднення довкілля від незасвоєних рослинами елементів живлення зменшується на 74 %, у порівнянні із застосуванням для цього гранульованих добрив, тобто відповідно підвищується екологічна ефективність застосування КД. Одночасно значно зростає агрономічна ефективність використання капсульованих мінеральних добрив. Внесення 1 т діючої речовини добрив у капсульованому вигляді підвищує урожайність картоплі, в порівнянні з контролем, до 20,8 т, тоді як для гранульованих добрив цей показник складає 11,5 т. У випадку вирощування сої та кукурудзи та використання для цього капсульованих ПЕТФ мінеральних добрив, забруднення довкілля від незасвоєних рослинами елементів живлення зменшується на 47,5 %, у порівнянні із застосуванням для цього гранульованих добрив. Внесення 1 т діючої речовини добрив у капсульованому вигляді підвищує урожайність сої до 4,4 т (для гранульованих добрив врожайність підвищується до 1 т). Внесення 1 т діючої речовини добрив у капсульованому вигляді спричиняє підвищення урожайності кукурудзи до 7,5 т (для гранульованих добрив цей показник складає 4,5 т). Слід ще врахувати, що у випадку використання капсульованих добрив значно зменшується потреба у діючій речовині – на 20 %. Отже, для всіх досліджуваних культур коефіцієнт ефективності використання добрива значно вищий для капсульованих добрив, у порівнянні із гранульованими (максимально – більше, ніж у 4 рази).

Робота створює добре враження діловитим та послідовним розв'язанням комплексу питань. Відсутні суттєві перебільшення та недоробки.

**7. Оформлення дисертації** відповідає вимогам ДСТУ 3008:2015 «Інформація та документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура та правила оформлення» та вимогам, затвердженим наказом МОН України від 12.01.2017 р. № 40.

**8. Зауваження до дисертаційної роботи та автореферату**

1. При розкладі ПЕТ пляшок і контакті їх з водою можливе виділення таких небезпечних речовин як етиленгліколь, формальдегід та ацетати важких металів, що не знайшло відображення в роботі, і, можливо, потребує окремого токсиколого-гігієнічного обґрунтування.

2. Оскільки контакт амонійної селітри з органічними речовинами є в загальному випадку пожежонебезпечним, потребує окремого обґрунтування застосування відходів ПЕТ пляшок та етилацетату як плівкоутворювача для капсулювання саме амонійної селітри.

3. На схемі експериментальної установки для нанесення плівкових покривів на тверді частинки (рис. 2.7) не вказано місце введення цеоліту в апарат.

4. Норма внесення добрив 1000 кг/га для вегетаційних досліджень (стор. 69) перевищує рекомендовані норми більше ніж у три рази.

5. В табл. 4.4 стор. 103, табл. 4.5, стор. 105 дисертації маса, товщина плівки і витрата плівкоутворювача повинні бути вказані з від'ємним ступенем.

6. В табл. 2, стор. 8 автореферату витрата плівкоутворювача, повинна бути вказана як  $10^{-4}$  кг/с.

7. На рис. 4.5 не вказані величини на осіх абсцис та ординат.

8. В тексті дисертації та автореферату мають місце орфографічні помилки, описки та використання несистемних одиниць вимірювання.

Слід зазначити, що вказані зауваження не змінюють вище викладених положень відгуку та не зменшують позитивної оцінки дисертаційної роботи Синельникова С. Д, а є лише дорадчими чи дискусійними.

#### **9. Рекомендації щодо використання одержаних результатів.**

Результати дослідження щодо створення повільнодіючих добрив із використанням як капсульстворюючої композиції модифікованого ПЕТФ пропоную передати в Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України та Міністерство промислової політики України з метою впровадження, що дозволить вирішити проблему утилізації полімерних відходів, які створюють небезпеку для довкілля, та почати виробництво агрономічно ефективного та екологічно безпечного капсульованого добрива пролонгованої дії.

#### **10. Висновки.**

Приведені вище зауваження не впливають на обґрунтованість наукових положень та висновків дисертації і не принижують наукової новизни одержаних результатів. Дисертація Синельникова Сергія Дмитровича є завершеною науковою роботою, основні положення якої не викликають заперечень.

Робота демонструє комплексний науково-методологічний підхід до досліджень, здатність автора аналізувати та узагальнювати результати. Основні положення дисертації вдало відображені в авторефераті.

Отже, за об'ємом, змістом, рівнем та оформленням у цілому, дисертаційна робота Синельникова Сергія Дмитровича «Екологічно безпечна утилізація відходів поліетиленерефталату використанням їх для капсулювання мінеральних добрив» виконана на рівні вимог до

кандидатських дисертацій у відповідності з п.9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. за № 567 і направлена на отримання нових науково обґрунтованих теоретичних та експериментальних результатів, які в сукупності є суттєвими для галузі знань «екологічна безпека» і розвивають теоретичні уявлення про екологічну безпеку при застосуванні мінеральних добрив та утилізації полімерних відходів поліетилентерефталату, а її автор, Синельников Сергій Дмитрович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Директор Науково-дослідного інституту мінеральних  
добрив і пігментів Сумського державного університету,  
Лауреат Премії Кабінету Міністрів України,  
доктор технічних наук, старший науковий співробітник  
Сергій Васильович ВАКАЛ



Підпис Вакала С. В. посвідчує:

*щоб. факсимільний зразок* *м.2. Фаворова*