

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Удальцова Валерия Александровича на тему: «Разработка технологического процесса делигнификации древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол - вода», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.21.03 – «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины»

Актуальность темы

Россия занимает одно из первых мест по запасам древесины, которая является основным сырьём для производства бумаги и картона. Целлюлозно-бумажная промышленность в больших объёмах использует хвойную древесину, но при её нехватке и удалённости от целлюлозных заводов, применяется древесина лиственных пород. Наиболее распространённой породой лиственной древесины является берёза, которая может расти рядом с целлюлозно-бумажным комбинатом. При недостатке хвойной древесины предприятие потенциально может перейти на эффективные способы варки из берёзы, например, на органосольвентную, которая позволяет использовать различные химикаты, в том числе, содержащие гидроксид калия. Экономическая целесообразность перехода на органосольвентную варку с применением гидроксида калия связана с возможностью использования отработанного щелока в качестве удобрений для сельского хозяйства. Поэтому разработка технологии органосольвентной варки древесины берёзы с использованием гидроксида калия является актуальной и важной научно-технической задачей.

Соискатель комплексно подошёл к решению научно-технической задачи, выбрав органический растворитель изобутанол, который в большей степени возвращается в производство, а также гидразин, который защищает волокнистый материал от разрушения. Поэтому решение поставленной соискателем задачи, позволяет повысить выход технической целлюлозы, снизить расходы химикатов и получить ценное для сельского хозяйства удобрение.

Таким образом, тема диссертации Удальцова В.А. направлена на решение конкретной научно-технической задачи, которая заключается в разработке эффективной технологии делигнификации берёзы путём применения органосольвентной варки в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол - вода. В ходе решения этой задачи автор получил экспериментальные зависимости, определяющие оптимальные технологические параметры варки, которые позволяют дать конкретные практические рекомендации производителям целлюлозы в России.

Степень обоснованности научных положений, рекомендаций и выводов, сформулированных в диссертации

Научные положения и рекомендации, изложенные в диссертации, обоснованы необходимым объёмом экспериментальных данных, полученных в результате изучения процесса делигнификации древесины берёзы органосольвентным способом в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода. Следует отметить, что автор обоснованно проводит серию экспериментов по пропитке и варке с целью определения оптимальной температуры и времени на каждой из стадий процесса, добиваясь при этом высокого выхода целлюлозы и сохранения, высоких бумагообразующих свойств волокон. Важным результатом, который обосновывает экономическую целесообразность использования органосольвентной варки в системе гидроксид калия – гидрозин – изобутанол вода, является повышение всхожести семян при использовании отработанного щелока в качестве удобрения.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

В литературном обзоре, достоверно представлена информация о существующих способах органосольвентной варки. Автор определил актуальность использования гидроксида калия в сочетании с гидразином изобутанолом и водой. Для практической реализации экспериментальной работы соискатель применил стандартное оборудование, современные расчётные программы, которые широко используются при статической обработке данных и позволяют получить необходимые зависимости для разработки рекомендаций по производству целлюлозы.

Результаты, полученные в ходе делигнификации древесины берёзы, не противоречат тем, которые получаются при использовании других видов древесины при сульфатных способах варки, проводимых в соответствии с международными стандартами, а дополняют разнообразие научных исследований, существующих сегодня. Рассмотренные соискателем в литературном обзоре методы делигнификации, применяющиеся на промышленных предприятиях, в своё время, предварительно были отработаны экспериментально на подобном лабораторном оборудовании. Следует отметить, что разработанная технология позволила подтвердить эффективность использования полученных из варочного щелока удобрений путём проращивания семян. Достоверность экспериментальных данных по выращиванию семян не требует подтверждения и оценивается визуально.

На основании проведённых экспериментальных исследований были установлены оптимальные параметры процесса варки целлюлозы из берёзы органосольвентным способом. Эти параметры предлагается использовать при промышленной выработке целлюлозы и удобрений по предложенной технологии. Достоверность эффективности использования результатов

исследований на производстве подтверждается технико-экономическим расчётом.

Личный вклад соискателя в разработку научной проблемы

Весь комплекс научно-технических исследований, представленных в диссертации, как правило, выполняется коллективом учёных. Большое значение имеет работа научного руководителя. Однако, очевидно, что ключевую и важнейшую роль в работе имеет автор. Это подтверждается тем, что соискатель долгое время публикует научные результаты работы, в том числе в рецензируемых научных журналах.

Соискатель занимается органосольвентной варкой около 10 лет, о чём свидетельствуют его научные труды, совокупность которых логично выстраивается в единое исследование, соответствующее теме диссертации. Практически во всех опубликованных работах соискатель находится на первой позиции в списке авторов. Очевидно, что Удальцов В.А. по каждой из статей вёл переписку с редколлегией журналов.

Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, аналитического обзора литературы, методической, экспериментальной и экономической частей, основных выводов, списка сокращений и списка литературы (169 наименований). Работа изложена на 155 страницах (включая перечень использованных литературных источников), содержит 15 таблиц и 34 рисунка.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы, формулирует цель и задачи исследования, научную новизну работы и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации содержит аналитический обзор литературы. В разделе 1.1 описаны особенности древесины берёзы, химический состав. Изложено, что с одной стороны, берёза легко пропитывается растворами, в ней меньше содержится лигнина и больше гемицеллюлоз (по сравнению с хвойными породами), так как более длинные волокна по сравнению с другими лиственными породами, но с другой стороны, берёза имеет высокую плотность, трудно поддаётся окорке, у неё малая стойкость к гниению, высокое содержание неомыляемых веществ, которые служат источником образования «вредной» смолы. В разделе 1.2 приводится описание способа получения целлюлозы с использованием соединений калия. Представлены недостатки сульфатного способа: тёмный цвет целлюлозы и образование дурнопахнущих сернистых соединений. Описан опыт использования гидроксида калия, который ускоряет процесс делигнификации, из-за чего целлюлозные волокна получают прочными и лучше отбеливаются. В разделе 1.3 описаны свойства гидразина. Преимуществами гидразина в качестве добавки при варке являются стабилизация получаемого продукта при варке и повышение выхода технической целлюлозы. В разделе 1.4 приведены сведения об органосольвентных варочных системах, в частности о применении класса бутиловых спиртов для варок. Автор пришёл к выводу, что изобутанол

относительно просто регенерировать при последующих варках, так как он ограниченно смешивается с водой.

Замечания по первой главе:

Пункты 1.1.1 – 1.1.3. практически полностью состоят из стандартного курса по химии древесины, который преподаётся в технических вузах, где есть направление по изучению глубокой переработки древесины. Автор должным образом не связал эти пункты с целями и задачами, которые поставил в конце литературного обзора, а просто дал общедоступную информацию. На мой взгляд, можно было бы сократить содержание пунктов 1.1.1-1.1.3, сославшись на источники. Не совсем понятно, из приведённой в литературном обзоре информации, почему именно берёза с её строением (которому посвящается два подраздела) должна вариться в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол - вода (ГК-Г-ИС-В). На мой взгляд, материал с 11 до 21 страницы литературного обзора можно было бы сжать до одной, двух страниц, представив ссылки.

Первый пункт вывода в конце первого раздела похож на цель, которая не сформулирована в разделе 1.5. Сформулированы только задачи, которые отличаются от представленных в автореферате.

Вторая глава содержит описание подготовки древесины для исследования её состава. В ней приведена схема и методика проведения двухступенчатой варки (низкотемпературная пропитка и варка), выбор и обоснование методики анализа содержания гидразина в растворах, методики анализа древесных остатков и целлюлозы, методика определения содержания «вредной» смолы в целлюлозе, методики расчёта расхода гидроксида калия и гидразина. Для исследования морфологических характеристик волокон был использован анализатор волокон (Файбертестер).

Замечания по второй главе:

Из рисунка 2.2. непонятно, как по нему определяется расход гидразина, так как его подача на схеме не указана.

Пункт 2.7. (полностью весь пункт) можно было бы заменить одним предложением и ссылкой на стандарт по определению морфологических характеристик волокон. Какой смысл описывать стандартный прибор (Файбертестера) его рисунок, описание и преимущества?

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований по разработке технологии делигнификации древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода.

В разделе 3.1 приводится состав исследуемого образца древесины берёзы. Перечислены основные достоинства предлагаемого способа варки: снижение температуры варки; создание замкнутого цикла и возможность использования отработанного щёлока для производства органоминеральных удобрений. На первом этапе исследований обоснован режим пропитки. Низкотемпературная пропитка при температуре 20 ± 2 °С без принудительной циркуляции позволяет равномерно пропитать щепу за 5 часов с понижением расхода реагентов и подготовить компоненты древесины для второго этапа – варки. В разделе 3.2 приведены результаты исследований влияния основных технологических

факторов варочной системы на процесс делигнификации и выход целлюлозы, приведены зависимости расхода гидроксида калия и гидразина при пропитке. По результатам проведённых варок установлено, что гидразин начинает проявлять своё специфическое воздействие, а именно ускорять процесс делигнификации древесины и защищать углеводные компоненты от реакции отщепления, повышая выход технической целлюлозы при температуре варки 125 °С. Варки проводились до достижения равного в пределах погрешности эксперимента содержания лигнина в целлюлозе: 4,1 % и 4,6 % соответственно, о чём написано в разделе 3.3. В разделе 3.4 приведены результаты исследования морфологических свойств волокон, в небольшом количестве даются микрофотографии волокон, выполненные при помощи электронного сканирующего микроскопа. Раздел 3.5 посвящён результатам исследования многократного использования пропиточного раствора и изобутанола после варки для создания замкнутого цикла и разработке принципиальной технологической схеме процесса. Сообщается о возможности использования водного слоя и торфа для получения удобрений, что показано на примере опытов по выращиванию горчицы.

Замечания по третьей главе

На рисунках 3.22 и 3.23 представлены снимки волокон, полученные с помощью электронного микроскопа при разных режимах варки. На мой взгляд, сомнительно делать выводы в целом о результатах варки по одному микроскопическому снимку, который захватывает всего несколько квадратных миллиметров. Где гарантии, что близлежащие области (на расстоянии в несколько сантиметров) такие же?

На рис.3.23.2, (увеличение в 100 раз) видно, что в целлюлозе присутствуют агломераты (соединённые между собой волокна), то есть не все волокна отделены друг от друга. Интересно, каким образом, агломераты учитывал прибор Файбертестер?

Какая средняя длина волокна представлена в таблицах 3.7, 3.8 и на рис.3.24.? Файбертестер определяет три разные средние длины волокон?

С точки зрения определения оптимальных условий размола, которые позволяют получить высокие показатели физико-механических свойств отливок, желательным было внимательно рассмотреть диапазон изменения времени размола от 0 до 30 минут (нужно было взять больше масштаб и больше точек в этом диапазоне). На мой взгляд, важно было установить момент времени, когда разрушается верхняя стенка волокон и высвобождаются фибриллы, которые впоследствии приводят к резкому повышению степени помола и повышению физико-механических показателей отливок. Графики на рисунке 3.25 не позволяют определить степень помола, при которой начинается фибрилляция волокон.

Если размол проводился до 60 градусов ШР, то можно было бы представить показатель определения морфологических характеристик волокон, определяющий содержание мелочи, так как автор в тексте диссертации, неоднократно заявляет о рубке волокна. Как известно, содержание мелочи,

наряду со средней длиной волокна влияет на физико-механические показатели бумаги и картона.

В четвёртой главе представлены расчёты технико-экономических показателей лабораторной варки и приведено сравнение с показателями варки, осуществляемой сульфатным способом.

Замечания по четвёртой главе:

Не совсем корректно сравнивать показатели промышленного способа варки, использующегося на предприятии с лабораторными. Нередко, условия промышленной варки (особенно по расходам химикатов, по потерям энергии, по нормам времени,...) отличаются существенно, оно может быть и в 10 и даже в 15 %. Поэтому одиннадцатый вывод (стр.135) (кстати для кандидатской диссертации выводов, на мой взгляд, многовато) о том, что себестоимость 1 т. целлюлозы будет ниже на 5 % крайне сомнителен, так как экономический эффект в целом (закрывающийся в 5 %) не покрывает величину возможной ошибки при сравнении экспериментальной и промышленной выработки.

К сожалению, разработанная технология органосольвентной варки древесины берёзы в системе ГК-ИС-Г-В не запатентована соискателем в авторском свидетельстве одного из его руководителей профессора Пазухиной Г.А. (А.С. 1542983 СССР. Способ получения целлюлозы от 1990 г. (<https://findpatent.ru/patent/251/2513387.html>) Удальцова В.А. нет. В тексте авторского свидетельства чётко прописано: «Испытание предлагаемого способа на примере переработки щепы древесины сосны и берёзы проводили в лабораторных условиях...». В автореферате автор пишет: «Подобные исследования проведены для древесины сосны в системе гидроксид калия - гидразин - изобутиловый спирт – вода» (стр.3). Это некорректно, так как противоречит тексту авторского свидетельства (А.С. 1542983 СССР), в автореферате необходимо было добавить: «...сосны и берёзы...». Однако в таком случае существенно ли снижается новизна работы? Этот факт, требует разъяснений.

Соответствие диссертации и автореферата требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней

Основные положения диссертации изложены в 11 публикациях, в том числе в журналах из списка ВАК РФ, рекомендованных по специальности 05.21.03. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных научно-технических конференциях.

Автореферат и диссертация соответствуют требованиям Положения о порядке присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Заключение

В целом, диссертация Удальцова В.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой, на основании выполненных автором

исследований, решена научно-техническая задача эффективной делигнификации древесины берёзы. Предложена технология органосольвентной варки в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода, которая позволяет повысить выход технической целлюлозы, снизить расходы химикатов и получить ценное для сельского хозяйства удобрение. В результате получены оптимальные параметры процесса делигнификации берёзы, которые являются практическими рекомендациями для предприятий производителей целлюлозы.

Диссертационная работа Удальцова Валерия Александровича на тему: **«Разработка технологического процесса делигнификации древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода»** соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, ред. от 01.10.2018 г., а область исследований соответствует п. 3 паспорта специальности (Химия и технология целлюлозно-волоконистых полуфабрикатов и композиционных материалов).

Автор работы Удальцов Валерий Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.21.03 – «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

Официальный оппонент

Н. П. Мидуков

доктор технических наук (специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины»), доцент, заведующий кафедрой инженерной графики и автоматизированного проектирования

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

198095, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.4

Телефон +7(900) 657 3103

Эл. почта midukovnikolai@yandex.ru



«05» 04 2022 г.