

## ОТЗЫВ

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

Диссертация изложена на 155 страницах, включая 34 рисунка и 15 таблиц; состоит из введения, четырех глав и общих выводов. Библиография содержит 169 наименований.

Основные положения диссертационной работы изложены в 11 публикациях, из них 2 в журналах из списка ВАК, докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных научно-технических конференциях.

### **Актуальность темы диссертационного исследования.**

В настоящее время самый распространённый в мире и наиболее экономически целесообразный сульфатный способ получения технической целлюлозы, несмотря на его многочисленные модификации, не избавился от своих основных недостатков, к которым относятся пониженный (по сравнению с другими способами) выход, использование соединений серы и, как следствие, образование серосодержащих дурнопахнущих газов и газовых выбросов. Сложная система регенерации химикатов экономически оправдана только для больших предприятий.

Поэтому разработка новых, экологически-малоопасных технологий с пониженной энергоёмкостью для получения технической целлюлозы с повышенным выходом является актуальной задачей, особенно с учётом рационального использования растительного сырья.

Целью диссертационной работы автор определил разработку способа повышения эффективности процесса делигнификации древесины, разработку и научное обоснование технологических процессов делигнификации древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода и оценку свойств полученной технической целлюлозы. Проведя большое число лабораторных варок при варьировании основных технологических параметров предлагаемой варки, автор установил количественные зависимости их влияния на процесс делигнификации березовой древесины и предложил, на основании полученных результатов, оптимальные, по его мнению, условия получения волокнистого полуфабриката с повышенным выходом.

В связи с этим, диссертационная работа Удальцова Валерия Александровича, посвященная изучению разработке и научному обоснованию технологических процессов делигнификации древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода, является весьма актуальной и интересной.

### **Степень обоснованности научных положений, рекомендаций и выводов, сформулированных в диссертации.**

Обоснованность и достоверность результатов и выводов по работе базируется на применении научно-обоснованных методов, полученном большом массиве экспериментальных данных с применением современного лабораторного и испытательного оборудования, а также их математической и статистической обработке и аргументации, использовании актуальных литературных источников. Научные положения, выводы и рекомендации, посвященные количественной оценке результатов делигнификации и свойств полученного волокнистого полуфабриката, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными.

**Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций.** Достоверность результатов исследования в области определения состава варочных растворов и характеристик полученных волокнистых полуфабрикатов обеспечена использованием апробированных теоретических положений, известными математическими выкладками, репрезентативными сериями экспериментов с привлечением аттестованных средств измерения, современных приборов, стандартных и новых методов анализа и испытаний. Полученные автором результаты в виде технологии получения волокнистого полуфабриката, регенерации варочного раствора и утилизации калийного лигнинсодержащего остатка, предложены для потенциального использования.

**Научная новизна** диссертационной работы В.А. Удальцова заключается в том, что впервые на установлены закономерности перехода компонентов древесины берёзы в щелочной раствор в условиях ступенчатой варки в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода. На основании проведенных исследований научно обоснован, разработан и апробирован новый способ получения волокнистого полуфабриката из древесины березы с повышенным выходом. Получены количественные данные об изменении содержания компонентов древесины в полуфабрикате и отработанном растворе, при использовании системы гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода, при различных условиях варки, что выполнено впервые. Показана возможность повторного использования гидроксида калия, гидразина и изобутанола в варочном процессе. Предложена гипотеза описания специфического действия гидразина на древесину берёзы с ускорением делигнификации и защитой углеводов от реакции «peeling».

### **Значимость для практики выводов и рекомендаций диссертанта.**

По результатам исследования процесса делигнификации древесины березы с применением варочной системы гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода, разработан новый способ получения волокнистый полуфабрикат из древесины березы с повышенным выходом. Доказана возможность снижения температуры варочного процесса до 130°C с сохранением выхода полуфабриката и скорости делигнификации. Предложена схема регенерации компонентов варочного раствора. Перспективу имеет рекомендованное автором использование отработанных калийсодержащих щелоков в качестве органо-минерального удобрения.

**Достоверность** основных положений, выводов и рекомендаций обоснована их сопоставимостью с основными положениями известных теоретических концепций и в целом соответствует современным воззрениям на механизмы делигнификации древесного сырья. Достоверность выводов и рекомендаций автора основана на применении современных методов, методик, поверенных приборов и оборудования, использовании стандартных методов проведения эксперимента с обработкой данных методами математической статистики, на использовании аккредитованных лабораторий.

**Соответствие диссертации и автореферата требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней.** Диссертационная работа В.А. Удальцова направлена на решение научно-практической проблемы, имеющей большое значение для развития отрасли знаний о делигнификации растительного сырья с применением нетрадиционных реагентов в целях повышения экологической безопасности технологии волокнистых полуфабрикатов. Содержание диссертационной работы соответствует поставленным в ней целям и задачам. Положения, выносимые на защиту подтверждены содержанием диссертации. Автореферат и публикации отражают содержание работы и дают представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов.

**Личный вклад соискателя в разработку научной проблемы, репрезентативность эмпирического материала.** Личное участие автора не вызывает сомнений и заключается в реализации основных идей диссертации, а также в постановке и решении задач теоретического, экспериментального и прикладного характера. При непосредственном участии автора определены направления проведения работы, выполнены экспериментальные исследования, обработаны результаты и объяснены полученные данные, сформулированы положения научной новизны, практической значимости и общие выводы, которые показали, что, по мнению автора, для поставленных задач решение найдено. Автору принадлежат основные идеи опубликованных в соавторстве и использованных в диссертации работ.

**Оценка содержания диссертационной работы.** В диссертационной работе В.А. Удальцова дана критическая оценка недостатков наиболее распространённого в мире сульфатного способа варки целлюлозы. Рассмотрены, усовершенствованы и предложены новые подходы и методы для улучшения технико-экономических показателей производства технической целлюлозы за счет применения варочной системы гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода. На основе проведенных серий экспериментов предложена новая технология производства технической целлюлозы при пониженной температуре, с возможностью регенерации варочных реагентов и использованием отработанных калийсодержащих щелоков в качестве сельскохозяйственных удобрений.

Приведены результаты нескольких серий проведенных варок с анализом состава варочных растворов и продуктов делигнификации. С применением современных приборов установлены структурно-морфологические и бумагообразующие свойства полученного волокнистого полуфабриката. Положительной чертой работы является то, что автор неоднократно обращает внимание на повышение экологической без-

опасности процессов получения целлюлозы. Важным также является апробирование возможности калиевых щелоков для производства удобрений и использования их в сельском хозяйстве. Надо также отметить проведенную попытку выполнить технико-экономическое обоснование предлагаемой технологии.

**В первой главе** диссертации, которая представляет собой аналитический обзор литературы, автор описывает и анализирует особенности строения, физических и структурно-морфологических свойств древесины берёзы с точки зрения её переработки в ЦБП, приводит историческую канву развития способов получения технической целлюлозы с использованием соединений калия с указанием преимуществ по сравнению с классическим сульфатным способом; освещает вопросы, касающиеся свойств гидразина, приводит описание работ, где гидразин используется в качестве добавки при варке целлюлозы. Приводит преимущества использования гидразина – стабилизация углеводов при варке и повышение выхода технической целлюлозы; рассматривает вопросы применения органосольвентных варочных систем, в частности, о применении класса бутиловых спиртов для варок. Отмечено, что изобутанол, являющийся ограниченно смешивающейся с водой жидкостью, обладает высоким потенциалом для регенерации для последующих варок. На основании приведенной информации делаются выводы, формулируются проблемы и ставятся задачи работы.

**Вторая глава** – Методическая часть, содержит описание методики подготовки древесины для исследования её компонентного состава. Приводится схема и методика проведения двухступенчатой варки. Выполнены выбор и обоснование методики определения содержания гидразина в растворах, методики анализа древесных остатков и целлюлозы. Приведена методика определения содержания «вредной» смолы в целлюлозе. Выполнен расчёт расхода гидроксида калия и гидразина на химические реакции. Дано описание работы на анализаторе Lorentzen & Wettre FiberTester при определении структурно-морфологических характеристик полученных волокнистых полуфабрикатов.

**В третьей главе** диссертации – Экспериментальной части – приведены результаты экспериментальных исследований по разработке технологического процесса делигнификации древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода. Приведены результаты определения компонентного состава древесины берёзы и описание исследуемого способа варки. Перечислены основные достоинства разрабатываемого способа варки – снижение температуры варки, создание замкнутого цикла и возможность использования отработанного щёлока для производства органоминеральных удобрений.

На первом этапе исследований выполнен выбор и обоснование режима пропитки. Указано, что низкотемпературная пропитка  $20 \pm 2$  °С без принудительной циркуляции позволяет равномерно пропитать щепу за 5 ч при пониженном расходе реагентов и подготовить компоненты древесины для второго этапа – варки.

В разделе 3.2 приведено описание проведенного исследования по влиянию основных технологических параметров варочной системы на процесс делигнификации и выход целлюлозы. Автором исследовано влияние концентрации раствора гидрокси-

да калия, задаваемого на пропитку и конечной температуры варки при продолжительности варки на конечной температуре 2,5 ч. Автор отмечает, что в данной системе при выбранных условиях удалось осуществить варку древесины берёзы при невысокой температуре – 120 °С. Установлены зависимости по влиянию расхода гидроксида калия и гидразина при пропитке на результаты пропитки. По результатам проведённых варок установлено, что при температуре варки 125 °С и выше, гидразин начинает проявлять своё специфическое воздействие – ускорять процесс делигнификации древесины и защищать углеводные компоненты от реакции отщепления («peeling»), тем самым повышая выход технической целлюлозы.

В разделе 3.3, на основании выявленных закономерностей в предыдущих разделах, представлены результаты исследований варок по двум режимам: при сравнительно низкой температуре 130 °С при более высокой концентрации раствора, задаваемого на пропитку 140 г  $K_2O$ /дм<sup>3</sup>, и повышенной температуре 140 °С при пониженной концентрации  $K_2O$  на пропитку – 110 г/дм<sup>3</sup>. Установлены закономерности изменения выхода древесного остатка, содержания целлюлозы, лигнина, углеводов, пентозанов и экстрактивных веществ в получаемом полуфабрикате, определены показатели расходования гидразина и гидроксида калия на химические реакции.

В разделе 3.4 приведены результаты исследования свойств волокон полученного продукта – дана их характеристика структурно-морфологических свойств, выполнена визуальная оценка поверхности волокон по микрофотографиям волокон, полученных при помощи электронного микроскопа. Установлены закономерности поведения полученного полуфабриката в процессе лабораторного размола. Установлен уровень физико-механических свойств лабораторных отливок из полученной целлюлозы при степени помола 60 °ШР. Показано, что полученный полуфабрикат обладает повышенным сопротивлением раздиранию и не самым высоким уровнем сопротивления разрыву и продавливанию. На основании этого сделан вывод, что техническая целлюлоза, полученная разработанным способом, может быть рекомендована для использования в композиции бумаги или картона с повышенными показателями сопротивления раздиранию и излому, и для регулировки толщины и пухлости полотна тарного многослойного картона.

В разделе 3.5 представлены результаты исследований многократного использования пропиточного раствора и изобутанола после варки для создания замкнутого цикла и разработана принципиальная технологическая схема процесса. Дополнительно сообщается о возможности использования водного слоя и торфа для получения удобрений, что показано на примере опытов по выращиванию горчицы.

В **четвёртой главе** представлены расчёты технико-экономических показателей разработанной экспериментальной варки и приведено сравнение с показателями классической сульфатной варки на основе норм проектирования. На основании расчётов сделано заключение, что при использовании новых реагентов для щелочного способа варки для установившегося режима, себестоимость 1 т целлюлозы будет ниже на 5 %, чем для классической сульфатной варки.

По диссертационной работе В.А. Удальцова имеются следующие **замечания**:

1) К сожалению, несмотря на очень большое количество экспериментальных данных, полученных в процессе пропитки и варки, автор не привел кинетических характеристик процесса, например, константы скорости процесса или энергия активации.

2) Вызывает сомнение безопасность применения гидразина и изопропанола. Гидразин – это чрезвычайно токсичная, сильно гигроскопичная жидкость с неприятным запахом, относится к сильнодействующим ядовитым веществам, с ПДК 0,1 мг/м<sup>3</sup>, и, имея температуру кипения 114 °С, при разгерметизации варочного котла после варки при выгрузке целлюлозы, будет обладать повышенной летучестью. Изопропанол – горючая жидкость с характерным запахом и температурой кипения 108°С, относится к опасным веществам и также обеспечит повышенное содержание его паров в атмосфере. Поскольку температура разгрузки котлов достаточно высокая, в районе 70-80°С, то в этих условиях проявится сильная летучесть этих компонентов варочного раствора. Таки образом, уходя от серосодержащих газовых выбросов, получаем комплект весьма неприятных и небезопасных для здоровья человека летучих соединений.

3) Для удаления из отработанного варочного щелока неизрасходованного гидразина, автор на стр. 118 предлагает «в реакторе при повышенной температуре пропускать через водный слой молекулярный кислород». При расчете экономических показателей, стр. 127, автор предлагает для снижения концентрации остаточного гидразина в сточных водах обработку паром, а расчеты по применению кислорода отсутствуют. Требуется пояснение.

4) Данные таблиц 3.7 и 3.8 приведены некорректно с точки зрения метрологии, поскольку число обработанных изображений и число волокон в образце не может быть дробным.

5) При расчете экономической эффективности предлагаемой технологии предусматривается использование энергии от внешнего источника. Тогда как современные СРК на сульфат-целлюлозных производствах не только полностью обеспечивают предприятие энергией, но и имеют возможность реализовывать энергию, например, на продажу. Поэтому по данному вопросу требуются разъяснения.

6) В работе не представлены документы, подтверждающие практическую реализацию проведенных исследований.

### **Заключение**

Диссертационная работа В.А. Удальцова является законченной научно-квалификационной работой, обладает научной новизной, имеет важное научно-технологическое значение и содержит научно обоснованные технические и технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития отрасли знаний о делигнификации растительного сырья с применением нетрадиционных реагентов в целях повышения экологической безопасности технологии волокнистых полуфабрикатов.

Перечисленные замечания не снижают научной и практической ценности работы. Представленная к защите работа соответствует требованиям п. 9–14 действующего «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, и п. 3 паспорта специальности ВАК РФ 05.21.03 – «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины», а ее автор Удальцов Валерий Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.21.03 – «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

Официальный оппонент,  
профессор кафедры целлюлозно-бумажных  
и лесохимических производств  
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический)  
федеральный университет имени М.В. Ломоносова»,  
доктор технических наук, профессор

Я.В. Казаков

Информация об оппоненте  
Казаков Яков Владимирович,  
Почтовый адрес 163002, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, 17  
Тел. (8182) 21 61 82; моб. тел. +7 911 564 90 41  
E-mail: [j.kazakov@narfu.ru](mailto:j.kazakov@narfu.ru)  
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова»  
доктор технических наук (специальность – 05.21.03), ученое звание – профессор,  
должность – профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических  
производств

5 апреля 2022 г.

