

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Федоровой Олеси Вячеславовны на тему «Многоступенчатое выделение лигнинного комплекса из черного щелока при производстве сульфатной целлюлозы» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева, химия древесины»

Актуальность работы.

Совершенствование технологий комплексной химической переработки растительного сырья, как одного из направлений биорефайнинга древесины, предусматривает не только увеличение объема выпуска и расширение спектра целлюлозно-бумажной продукции, но и снижение себестоимости и повышение экологичности производства. Одним из путей решения этих задач для сульфатцеллюлозного производства на действующих предприятиях может быть снижение энергозатрат при регенерации химикатов. Поэтому цель данного исследования - разработка технологии частичного осаждения из черного щелока лигнина в виде лигноуглеводного комплекса является несомненно актуальной в научном плане и обеспечивает решение важной практической задачи - снижение капитальных затрат при расширении производства целлюлозы в связи с отсутствием необходимости введения дополнительного выпарного оборудования и содорегенерационного котла и получение нового вида биотоплива.

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа Федоровой О.В. содержит все необходимые разделы, отражающие суть проведенных исследований. По результатам исследований опубликовано 20 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ, приоритетность работ защищена 5 патентами РФ. Результаты диссертационных исследований прошли апробацию на 12 международных и Всероссийских конференциях. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной частей, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы, приложения. Материал диссертации изложен на 150 страницах,

включая 41 рисунок, 25 таблиц, 2 приложений и списка цитируемой литературы из 163 наименований.

Обзор литературы посвящен анализу современного состояния и мировым тенденциям производства целлюлозы, месту сульфатцеллюлозного производства среди реализуемых технологий переработки древесины, приоритетных технологических решений по регенерации химикатов из отработанных варочных растворов. Очевидно, что разработка эффективных технологий переработки черного щелока должна основываться на результатах детального изучения компонентного состава щелоков, особенностей функциональной природы биополимеров, фазового состояния анализируемых систем. Рассмотрению данных положений автором посвящены определенные разделы, в которых приведены сопоставительные данные по количественному и качественному составу минеральной и органической составляющих черного щелока, классическим и модифицированным способам сжигания и газификации черного щелока. Отмечено, что, несмотря на значительные успехи в технологиях переработки черного щелока, в силу технологических причин и отсутствия надежного аппаратного оформления, существующие недостатки систем регенерации до конца не решены. Выход из данного положения автор видит в частичном выводе лигнина, как основного компонента, из черного щелока путем кислотно-щелочной обработки раствора. А это определяет необходимость изучения фундаментальных свойств как нативного лигнина древесины, так и технических лигнинов.

Современные представления о **лигнине** (масштабирование, фрактальная геометрия, термодинамическое состояние) позволяют сделать заключение, что лигнин является самоорганизующейся хаотически упорядоченной структурой в саморазвивающейся клеточной стенке растений. При этом, вопреки традиционному мнению, в настоящее время получено достаточное количество экспериментальных данных, что функциональная природа и макромолекулярные свойства биополимера формируются не только фенил (H)-, гваяцил(G)- и сирингил(S)-монолигнолами, но и «нетрадиционными» монолигнолами: 5-гидроксигваяцильными (5HG) и 3-гидроксифенилпропановыми (C) единицами (Vogt T. *Molecular Plant*. 2010, vol.3, p.2-20; Weng J.K. *New Phytologist*. 2010, N187, p.273-285; Wang J.P. *Frontiers in Plant Science*. 2019, vol.9, p.1942 и др.). Количественное соотношение данных монолигнолов в макромолекуле лигнина изменяется как от вида древесины, так и места расположения в древесном веществе. Следовательно, изменяется функциональная природа, кислотно-основные и

редокс-свойства и реакционная способность лигнинного полимерного комплекса древесины. Все это приводит к различиям в механизме и кинетике химических взаимодействий в процессе делигнификации и, как результат, в многокомпонентном составе черного щелока. Последнее несомненно надо учитывать при реализации методов выделения лигнинного комплекса из щелоков.

Несмотря на ключевой аспект этих вопросов, по-моему мнению, им недостаточно отведено место как в обзоре литературы, так и в экспериментальной части. При этом, приводятся данные о химических превращениях лигнина в сульфитной делигнификации не относящиеся к теме диссертации. Допущены ошибки в обозначении структурных единиц лигнина, характеристике сульфатного лигнина (табл.1.11). Есть несоответствие и при характеристике кислотно-основных свойств сульфатного лигнина (разд.1.2.2.3), допущены некорректные обозначения в обозначении инструментальных методов анализа, в целом ряде отсутствуют ссылки на приводимые литературные данные.

Отдельный раздел обзора посвящен характеристике биотоплива нового поколения (пеллеты, брикеты, древесный уголь) и перспективам его производства и потребления.

В целом, приведенный в диссертационной работе обзор литературы, на мой взгляд, очень перегружен порой не совсем нужной информацией, составляет большую часть печатного материала, недостаточно систематизирован, завершается заключением не вполне соответствующим названию, цели и задачам исследования. Вместе с тем, несмотря на высказанные замечания, обзор отражает современные тенденции в направлении совершенствования технологии регенерации химикатов в сульфатцеллюлозном производстве, определяет связь фундаментальных характеристик компонентов черного щелока и, на основе данного анализа, определяет ключевые задачи диссертационного исследования.

В методической части описаны объекты и современные методы исследования. В качестве объектов выбраны черные щелока трех целлюлозно-бумажных комбинатов. Приводится описание разработанного оригинального метода осаждения лигнинных компонентов раствором углекислого газа под давлением, а так же методических приемов обессернивания лигнина и оценки его теплотворных свойств.

В экспериментальной части диссертационной работы (глава 3) автором приведены результаты исследования физико-химических характеристик исходного черного щелока трех ЦБК, экспериментальные данные по выделению из него органических соединений тремя способами: сернокислотным, углекислотным и многоступенчатым, а также по десульфуризации полученного лигнинного комплекса. Приводя на рис.3.1 обобщенную схему переработки черного щелока, автор дает возможность сопоставить различные варианты ее реализации и предварительно оценить необходимость включения тех или иных стадий обработки. Вместе с тем, при оценке эффективности выделения лигнинного комплекса по различным вариантам (табл.3.2) появляется неопределенность связанная с введением в процесс по варианту 3 нуклеатора. Нигде ранее, да и в последующем материале, характеристика химической природы данных веществ не раскрывается и поэтому их роль в химических превращениях в анализируемых растворах трудно оценить. В разд.3.2, с использованием планирования эксперимента, определены оптимальные условия реализации сернокислотного метода. Однако, значения катализатора приведенные в таблицах и на рисунках разнятся. В разд.3.3 проанализированы возможности углекислотного метода извлечения органических веществ из черного щелока. Для научного обоснования привлечены теоретические положения физикохимии полимеров. Так, рассмотрение «квазибинарной» системы «органическая фракция черного щелока-растворитель» допускает, в первом приближении, использовать для обоснования исследования классические фазовые диаграммы «полимер-растворитель» и термодинамические функции состояния системы. Действительно, для подобных систем на фазовых диаграммах различаются области метастабильного и неустойчивого состояния. Последние определяются температурными и концентрационными факторами и характеризуются изменением термодинамической устойчивости системы по параметрам химического потенциала и средней свободной энергии смешения. Для черного щелока, рассматриваемого как бинарная система, прежде всего по отношению к лигнинному комплексу, появляются дополнительные факторы воздействия на фазовые состояния. Это химическая природа и полимолекулярные свойства биополимера. Формирование первичной структуры «раствора» определяется процессами их сольватации и ассоциации. Кислотно-основные воздействия приводят к функционизации лигнина и образованию полидисперсной фракции за счет деструкции химических связей в структуре макромолекулы. Это, в свою очередь, проявляется в изменении термодинамического и фазового состояния системы. При этом повышается диффузионная неустойчивость системы.

Катализаторами образования новой фазы в рамках механизма нуклеации могут быть вещества минерального и органического происхождения. Поэтому с предложением автора о целесообразности реализации способов выделения ЛУК не по спинодальному, а по нуклеационному механизму можно согласиться. Хотя, утверждение о рассмотрении пузырьков CO_2 в качестве «зародышей новой фазы» является дискуссионным. Не соответствует данным табл.3.5 и утверждение автора о неэффективности работы нуклеаторов при содержании выше 1 г/дм^3 .

В разд.3.4, на основании предыдущих результатов исследования, предложен и экспериментально обоснован многоступенчатый метод выделения ЛУК. К сожалению, в данных исследованиях отсутствуют данные по физикохимическим характеристикам выделяемых лигнинных комплексов на отдельных ступенях обработки.

Как известно, основным требованием к лигнину как биотопливу является ограничение содержания общей серы значением 0,4%. Поскольку в реальных условиях химических взаимодействий при сульфатной делигнификации содержание серы в лигнине находится в пределах 2-3%, встает необходимость решения задачи десульфуризации лигнинного комплекса. Автором проанализированы литературные данные по формам серосодержащих соединений и предложен метод последовательного удаления элементарной серы, тиольной, тирановой, сульфидной и сульфоксидной органической составляющих. В результате экспериментальных исследований достигнуто снижение их содержания в лигнинном комплексе на 89%. В научном плане, важным в этих исследованиях были бы данные о кинетике извлечения отдельных форм соединений серы и методам их идентификации.

Сопоставительный анализ теплот сгорания выделенного ЛУК с другими видами древесного топлива (разд.3.6) подтвердил возможность использования его как биотоплива.

Таким образом, выполненные исследования позволили автору диссертационной работы предложить технологические решения по совершенствованию существующих схем регенерации химикатов за счет диверсификации технологического процесса с получением из части черного щелока гранулированного топлива с высокой теплотой сгорания и уменьшения капитальных и энергетических затрат.

Суммируя все выше изложенное, можно сделать следующее заключение.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертации состоит в теоретическом обосновании и экспериментальном подтверждении применимости фундаментальных положений физикохимии полимеров для характеристики фазовых состояний многокомпонентной системы лигноуглеводный комплекс-растворитель и, с учетом факторов влияющих на фазовые равновесия, научном обосновании механизмов выделения лигнинного комплекса из технологических растворов сульфатцеллюлозного производства.

Практическая значимость диссертационных исследований заключается в разработке технологии частичной переработки черных сульфатных щелоков с выделением ЛУК как топлива второго поколения и сырья для дальнейшей химической переработки.

Цели и задачи поставленные в диссертации полностью реализованы.

Достоверность результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечивается использованием современных химических теоретических представлений при интерпретации экспериментальных результатов.

В диссертационной работе содержатся новые научно обоснованные технологические решения по совершенствованию комплексной химической переработки древесины с получением целевых продуктов с заданными потребительскими свойствами, снижением энергозатрат и повышением экологичности производства.

Вопросы и замечания, высказанные в тексте отзыва, не меняют общей положительной оценки работы.

Заключение

Диссертация Федоровой Олеси Вячеславовны на тему «Многоступенчатое выделение лигнинного комплекса из черного щелока при производстве сульфатной целлюлозы» соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013г. № 842 ред. от 01.10.2018 г), является

законченной научно-квалификационной работой, в которой предложены новые научно-технические решения актуальной научной задачи химии и технологии переработки сульфатных щелоков и лигнина целлюлозного производства, а ее автор, Федорова Олеся Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Доктор химических наук (шифр специальности 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева, химия древесины»), профессор, заслуженный деятель науки РФ, член Научного Совета РАН по АХ, действительный член международной академии лесных наук, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова».

адрес: 163002, Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17

тел.: 8(8182) 21 61 62

e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

20.10.2020



К.Г. Боголицын