

В Диссертационный совет 24.2.385.02
при федеральном государственном
бюджетном образовательном учреждении
высшего образования
«Санкт-Петербургский
государственный университет
промышленных технологий и дизайна»

Отзыв

официального оппонента д.т.н., проф. Просвирникова Дмитрия Богдановича на диссертацию Мидуковой Марии Александровны на тему: «Совершенствование технологии переработки макулатуры из офисной бумаги с печатью», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 4.3.4. – «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства»

1.Актуальность темы диссертационного исследования.

Офисная макулатура представляет собой высококачественное сырьё для предприятий по переработке бумаги, однако из-за трудностей в процессе удаления краски его эксплуатация весьма ограничена. Ключевой задачей переработки офисной бумаги является удаление тонера, краски. Обычно это поверхностное покрытие из 50–100 мг тонера, состоящее из около 10–1000 миллионов сфер из термопластической смолы диаметром 0,005–0,025 мм, несущих чёрный пигмент. Эти сферы прикрепляются к поверхностным волокнам бумаги под давлением и при температуре 100–200 °С, когда бумага выходит из лазерного принтера или копировального аппарата. Поэтому и тонер, и печатная машина играют важную роль в возможности удаления краски. Так, например, подтверждено, что присутствие в тонере стиролакрилатных сополимеров и оксидов железа приводит к снижению способности к удалению краски, а удаление частиц размером более 150 мкм является решающим фактором в процессе удаления краски. Температура плавления тонера и время контакта бумаги с барабаном, очевидно, также являются очень важными параметрами. Увеличение температуры отталкивания улучшает удаление тонера благодаря уменьшению размера частиц тонера до желаемого диапазона размеров. Это явление связано с температурой стеклования тонеров, а также с размягчением частиц тонера при повышенных температурах. Способность к удалению краски с офисной макулатуры сильно зависит от условий роспуска и флотации, т.е. температуры, времени и концентрации массы. Флотация эффективна для удаления частиц размером от 10 до 100 мкм, оптимальный диапазон размеров от 30 до 80 мкм. Следует также отметить, что эти значения зависят от размера пузырьков воздуха, которые вводятся во флотационную камеру.

Традиционные процессы переработки офисной бумаги путем флотации часто включают обработку ферментами. Целлюлоза, очищенная с помощью ферментов, а иногда в присутствии дополнительных поверхностно-активных веществ, снижает потребность в химикатах почти на 50% и обеспечивает бумаге такие же оптические свойства, как и при традиционном процессе удаления краски. Таким образом, процессы ферментативного удаления краски являются альтернативой химическим технологиям, которые оказывают негативное воздействие на окружающую среду.

Существуют и отличные от флотации методы удаления: обесцвечивание тонера или чернил, затемнение существующего отпечатка, удаление отпечатков путем адгезии, абляции, истирания или химических процессов, лазерные технологии удаления тонера. Несмотря на то, что имеется большое количество исследований по удалению краски с офисной бумаги, характеристики такой бумаги-макулатуры, влияющие на процесс удаления краски посредством флотации, еще не ясны. Сложность процесса требует поиска новых экономически обоснованных и экологически безопасных технологий очистки макулатуры от тонера. В решении задач рециклинга бумаги диссертационная работа Мидуковой Марии Александровны несомненно актуальна и своевременна.

2. Научная новизна исследований и полученных результатов.

Новизна научных данных и рекомендаций автора не вызывают сомнений, поскольку они не противоречат существующим научным представлениям. Так, установлено, что при сухом диспергировании снижается длина волокна и повышается скрученность волокон, что отмечается как положительный эффект, который может быть использован в производстве впитывающих видов бумаги. Также показано, что при сухом диспергировании снижаются размеры вкраплений тонера, что приводит к его равномерному распределению в образцах бумаги. Получены новые данные по влиянию сухого диспергирования на морфологические свойства вторичных волокон бумаги марок «SvetoCopy Classic» и «SvetoCopy ECO» с нанесенной на принтере лазерной печатью. Получен вывод, что флотация повышает механические свойства образцов, при этом оптические свойства, в частности белизна, восстанавливаются в присутствии α -амилазы, причем больше, чем в случае с целлюлазой. Результаты исследования механических и оптических свойств образцов бумаги, полученных из офисной бумаги «SvetoCopy ECO» с нанесенным тонером, показали, что α -амилаза улучшает свойства при мокром роспуске и практически никак не изменяет свойств в случае сухого диспергирования. Была предложена новая цифровая модель для оценки уровня запечатанности офисной бумаги тонером до сухого диспергирования и оценки оптических свойств бумаги после облагораживания методом флотации.

3. Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Научные положения и рекомендации, изложенные в диссертации, обоснованы исчерпывающим объёмом экспериментальных данных, полученных с использованием международных и российских стандартов по подготовке бумажной массы, флотации макулатуры, контролю качества образцов (оптических и механических свойств бумаги), цифровых методов и современных аналитических программ; апробацией использования технологии очистки офисной макулатуры от тонера на ОАО «Каравачев» (подтверждено актом внедрения).

Работа прошла достаточную апробацию. Основные положения диссертационной работы докладывались и получили положительную оценку на научно-практических конференциях: «Проблемы и пути решения в технологии гофропродукции», «Гофроиндустрия на современном этапе развития» (Санкт-Петербург, 2019 г.), «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» (Санкт-Петербург, 2020, 2022 г.), «XXV Международный БИОС-форум. Молодежная БИОС-олимпиада 2020 г.» (Санкт-Петербург, 2020 г.), «Dialogue of generations», (Санкт-Петербург, 2020 г.), «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» (Санкт-Петербург, 2023 г.), «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (Санкт-Петербург, 2023 г.), «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (Архангельск, 2023 г.). Обоснованность научных положений и выводов подтверждена публикациями, в том числе в рецензируемых журналах. Научные положения и выводы, сделанные в диссертации, являются взаимно согласованными.

4. Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы.

Автором получены сравнительные данные о бумагообразующих свойствах вторичных волокон из офисной бумаги, прошедших сухое диспергирование и мокрый роспуск. Разработаны практические рекомендации по совершенствованию процесса удаления тонера от вторичных волокон путем сухого диспергирования в присутствии ферментов отечественного производства. Разработанные рекомендации в лабораторных условиях впервые были использованы при очистке макулатуры из бумаги «SvetoCopy ECO», которые позволили получить материал, обладающий прочностными и оптическими свойствами, сопоставимыми с промышленными образцами офисной бумаги. Предложенная цифровая модель позволяет оценить эффективность различных способов флотации, а также спрогнозировать оптические свойства по уровню запечатанности офисной бумаги, что может использоваться на практике предприятиями,

собирающими и сортирующими макулатуру, а также предприятиями-производителями на стадии входного контроля качества сырья.

5. Оценка содержания диссертации.

Диссертационная работа Мидуковой М.А. изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 42 иллюстрации и 21 таблицу. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка сокращений, библиографического списка из 131 наименования и одного приложения в виде акта внедрения.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи работы, определена научная новизна, практическая значимость работы, изложена методология и объекты исследования, приведены сведения об апробации работы и публикациях, дана оценка личного вклада автора, отражены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы, где изложен анализ рынка макулатуры, рассмотрен механизм нанесения тонера на офисную бумагу, приведен обзор способов отделения краски от волокна. Особое внимание отведено ферментативной обработке бумаги и анализу промышленных способов очистки макулатуры. В выводах автор правомерно указывает на развитие способов очистки макулатуры от печатной краски и тонера, что, по-видимому, заставило автора сделать акцент в работе на предварительной подготовке макулатуры перед флотацией методом сухого диспергирования. Постановка задачи изучения применения ферментных препаратов в технологии флотации является не менее важной в данной работе, поскольку также направлена на совершенствование технологии переработки макулатуры.

Вторая глава посвящена методикам исследования. Представлены объекты и методы исследований, к которым отнесены стандартные и нестандартные подходы. К стандартным отнесены методы оценки качества бумаги (механические и оптические свойства), а также методы определения активности ферментов. Стоит отметить предложенную нестандартную методику оценки уровня запечатанности офисной бумаги с печатью тонером. Цифровой принцип оценки площади вкраплений тонера черного цвета на листе автор предлагает реализовывать в программах AutoCAD и IpSquare, используя идеальное равномерное распределение частиц тонера на листе бумаги. По-видимому, предполагается, что после роспуска и флотации макулатуры частицы тонера также равномерно распределятся в образцах бумаги. Этот метод оценки запечатанности позволит смоделировать оптические свойства бумаги, полученной из макулатуры.

Для диспергирования макулатуры предлагается сухой способ с применением роторно-вихревой мельницы, анализ свойств волокон – на анализаторе Morfi Compact. Лабораторная флотация проводилась по стандартной методике.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований. В части исследований, касающихся оценки запечатанности офисной бумаги и прогнозирования оптических свойств получены образцы идеального распределения вкраплений тонера с разным уровнем запечатанности, для которых определены оптические характеристики, призванные прогнозировать оптические характеристики бумаги из переработанной макулатуры.

При исследовании очистки макулатуры от тонера с применением сухого диспергирования, как стадии предварительной подготовки макулатуры, автор поставил две задачи – полностью удалить видимые вкрапления тонера и восстановить белизну бумаги. По предложенной схеме очистки автор получил образец бумаги и сравнил его с образцом, полученном при мокром роспуске, достигнув поставленных задач.

Далее исследования концентрируются на изучении морфологических характеристик волокон макулатуры после мокрого роспуска и сухого диспергирования. Установлено, что при сухом диспергировании снижается длина волокна и повышается скрученность волокон, что отмечается как положительный эффект, который может быть использован в производстве впитывающих видов бумаги.

Сравнивая оба метода (мокрый и сухой) при исследовании механических и оптических свойств бумаги из макулатуры, сделан вывод, что сухое диспергирование снижает механические свойства образцов и белизну, при этом существенно снижаются размеры вкраплений тонера. Снижение механических свойств и белизны автор предлагает нивелировать ферментативной обработкой диспергированной макулатуры, для чего использует ферментные препараты α -амилазы и целлюлазы.

Изучив влияние воздействия ферментов на волокна макулатуры как с флотацией, так и без нее, на физико-химические свойства образцов бумаги, получен вывод, что флотация повышает механические свойства образцов, а ферменты напротив, снижают. При этом оптические свойства, в частности белизна, восстанавливаются в присутствии α -амилазы, причем больше, чем в случае с целлюлазой.

Далее представлены данные по моделированию оптических свойств в форме аппроксимационных моделей и проведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными значениями. Также оценена эффективность различных технологий очистки макулатуры от тонера, которая показала, что максимальную эффективность очистки (97,2%) позволяет достичь флотация с сухим диспергированием и обработкой α -амилазой.

Результаты исследования механических и оптических свойств образцов бумаги, полученных из офисной бумаги «SvetoCopyECO» с нанесенным тонером, показали, что α -амилаза улучшает свойства при мокром роспуске и практически никак не изменяет свойств в случае сухого диспергирования. В лучшую сторону наиболее значительно изменяется лишь значение вкрапления тонера.

Четвертая глава посвящена промышленным испытаниям разработанной технологии очистки. Представлено описание технологической линии массоподготовительного отдела бумажной фабрики «Караваяево», в которой предлагается интегрировать установку для сухого диспергирования макулатуры и флотатор. Произведен расчет экономических показателей процесса совершенствования очистки макулатуры на данном предприятии, подобрано технологическое оборудование на производительность фабрики, рассчитаны энергозатраты. Определен экономический эффект от внедрения технологии, который выражен в форме выгоды в 4123,9 руб. на тонну перерабатываемого волокнистого материала.

6. Вопросы и замечания по диссертационной работе.

Вопросы:

1. В обзоре довольно мало информации, посвященной сухому диспергированию макулатуры, хотя в литературе имеется большое количество исследований, посвященных данному вопросу. Почему автор остановился именно на данном способе предварительной подготовки волокна?

2. В уравнениях 3.1-3.4 «х» – это уровень запечатанности исходной макулатуры. Если с помощью уравнений необходимо прогнозировать оптические свойства получаемой бумаги из этой макулатуры, то как определить «х», например, для партии разнообразной макулатуры, если везде будут разные площади покрытия тонером и неравномерность его распределения по листу. Как учитывается цвет в программе? Если после сканирования цветное изображение переводить в монохромное, то появляются оттенки серого. Как по ним считать уровень запечатанности?

3. Хотелось бы получить объяснение, почему при сухом диспергировании уменьшаются размеры вкраплений тонера в образцах, по сравнению с мокрым роспуском.

4. При флотации добавляются добавки, указанные на с.70. Какова их роль и что оказывает большее влияние на эффективность флотации – химические добавки или ферменты? Если в технологии предлагается доводить рН до 9-10 при флотации, ферменты не будут работать, в особенности целлюлаза. Амилаза снизит активность более чем в 2 раза. Влияют ли данные химические добавки на работу ферментов?

5. Для оценки адекватности математической модели недостаточно коэффициентов R и R². Судя по R² точность модели 90-96%. Почему не использовали F-критерий Фишера? При отсутствии результатов воспроизводимых опытов сложно судить об адекватности полученных моделей.

Замечания:

1. В циклоне 5 на схеме (с. 56) пыль, мел и песок будут падать вместе с волокном из циклона в бассейн.

2. По схеме на с. 55 значения концентрации массы, перечень химикатов не такие как в методической части (п. 2.2.2).

3. С. 58 – указано, что использовалась газетная макулатура, однако о ней в методической части ничего не сказано.

4. С. 69 - 0,5-25,0 ед. указывается обычно на 1 г субстрата (ед./г).

5. Если известно, что упрочняющим компонентом бумаги является крахмал, очевидно, что после его удаления амилазой полученные образцы будут иметь более низкие характеристики, поскольку функция данного фермента – расщеплять крахмал на декстрины.

6. С. 76-77 рис. 3.8 – Если точки на графиках – это данные со стр. 53, то они не совпадают. На рис. б) показатель ISO обозначен, как белизна, на с.53 как яркость.

7. Выгода на с.100, которая по подсчетам составляет 4123,9 руб./т, должна уменьшиться на величину амортизации нового оборудования и затрат на персонал.

8. Опечатки: С. 14 – 8 стр. сверху, С.16 – 3 стр. сверху, С. 21 – 4 стр. сверху, С. 25 – 1 стр. снизу, С. 36 – 13 стр. снизу, С. 40 – 9 стр. сверху, С. 50 – 4 стр. снизу, С. 51 – 8 стр. снизу, С. 56 – 2 стр. снизу.

9. Неудачные фразы: С. 27 - «Использование ферментов ... уменьшает продолжительность гидролиза целлюлозы в макулатуре»; С. 37 - «... частиц, отличных от белого цвета...»; С. 69 - «...ферменты должны реагировать с волокнами...»; С. 74 - «...упрочняющие химикаты, а именно, крахмал...»; С. 78 - «...индекс корреляции составил...».

7. Соответствие автореферата основным положениям диссертации.

Автореферат и диссертация полностью соответствуют требованиям Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Автореферат полностью отражает основные положения диссертации.

8. Подтверждение опубликованных основных результатов диссертации в научной печати.

Основные положения диссертации изложены в 10 публикациях, в том числе в двух публикациях в изданиях, входящих в перечень, утвержденный ВАК РФ по специальности 4.3.4 - Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины, 1 патенте РФ. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на международных и всероссийских научно-технических конференциях. Тематика конференций, преимущественно, посвящена проблемам целлюлозно-бумажной промышленности, что соответствует теме исследований диссертационной работы.

9. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней.

Приведенные замечания не снижают научный уровень и практическую ценность рецензируемой диссертации. Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации. Актуальность темы, степень обоснованности выводов и научных положений работы, достоверность и новизна результатов позволяют заключить, что диссертация Мидуковой Марии Александровны на тему: «Совершенствование технологии переработки макулатуры из офисной бумаги с печатью», представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложено новое научно-обоснованное технологическое решение задачи очистки макулатуры из офисной бумаги с печатью, включающее стадию предварительного сухого диспергирования макулатуры и флотацию диспергированной макулатуры в присутствии ферментных препаратов. Предложенное решение имеет существенное значение для развития целлюлозно-бумажной промышленности страны. Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в ред. от 25.01.2024 г.), предъявляемым ВАК Министерства науки и высшего образования РФ к кандидатским диссертациям, а её автор Мидукова Мария Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 4.3.4 - Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Официальный оппонент

доктор технических наук (специальность 05.21.03 - Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева, химия древесины), доцент, профессор кафедры переработки древесных материалов, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

420015, Республика Татарстан,
г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
тел. 8 (843) 231-43-50
+7-937-286-14-31
e-mail: prosvirnikov_dmi@mail.ru

Просвирников Дмитрий Богданович

«01» марта 2024 г.