

## ОТЗЫВ

официального оппонента Шатровой Анастасии Сергеевны  
на диссертационную работу Жулановой Алёны Евгеньевны  
«РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ЛИГНИНСОДЕРЖАЩИХ  
ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВ»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности:  
1.6.21. Геоэкология

### 1. Актуальность темы диссертационного исследования

В настоящее время в России производство сульфитной и бисульфитной целлюлозы составляет более 700 тыс. т/год, при этом образуется более 4 - 5 млн. т/год отработанных щелоков. Стоит отметить, что в общую массу многотоннажных накопленных отходов, которые не удалось утилизировать, огромный вклад вносит целлюлозно-бумажная промышленность, на предприятиях которой образуются сульфитные щелока, содержащие лигносульфонаты и их производные - продукты гидролиза и химических превращений гемицеллюлоз, водорастворимые, экстрактивные и т.д).

Несмотря на возможность получения целого ряда продуктов на основе лигносульфонатов, в России используют не более 10 % данных отходов в связи с их качеством, которое не отвечает заданным требованиям к готовому продукту, а также большим объемом их образования, которое перекрывает спрос. В результате происходит накопление лигносульфонатов в объектах окружающей среды, приводящее к эмиссии различных высокотоксичных загрязняющих веществ.

Поэтому разработка способов переработки такого рода отходов является крайне актуальной задачей. В связи с этим тема диссертационной работы «Ресурсосберегающие способы утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажных производств» Жулановой Алёны Евгеньевны не вызывает никаких сомнений.

### 2. Научная новизна проведенных исследований

Научная новизна проведенных исследований в диссертационной работе Жулановой Алёны Евгеньевны заключается в следующем:

1. Обосновано снижение экологической нагрузки производства сульфитной целлюлозы на водные объекты путем повышения биодоступности щелоков в процессе их окислительной деструкции реактивом Фентона или озоном с последующей биохимической очисткой. При использовании реактива Фентона установлено влияние массового соотношения  $H_2O_2/Fe^{2+}$ , величины рН и концентрации реагентов на степень биодоступности лигносульфонатов и определены условия проведения процесса: разбавление щелоков в объемном соотношении 1:5, рН раствора 3,0-3,5 ед. рН; доза пероксида водорода – 1,2 г/дм<sup>3</sup>, доза ионов железа (II) – 0,4 г/дм<sup>3</sup>, массовое соотношение  $H_2O_2/Fe^{2+}$  – 1:3, при этом соотношение БПК<sub>5</sub>/ХПК увеличивается с 0,075 до 0,45. Определены условия проведения процесса озонирования с учетом экономической и технологической эффективности метода: разбавление щелоков в объемном соотношении 1:10, рН=11,0-11,5 ед. рН, доза озона 100 - 200 мг/дм<sup>3</sup>.

2. Доказана возможность утилизации порошкообразных лигносульфонатов (ПЛС) с получением лигноэпоксидных строительных материалов, в которых ПЛС выполняют как роль отвердителя эпоксидной смолы (ЭС), так и дисперсного наполнителя. Использование ПЛС позволяет на 50-68% снизить содержание отвердителя - полиэтиленполиамиона (ПЭПА), обладающего токсичными свойствами. Установлена зависимость физико-химических и

механических свойств полученных композиций от доли ПЛС и определен оптимальный состав композиций (ЭС – 60-70% масс.; ПЛС – 30-40% масс.; ПЭПА – 3-3,5% масс.), по свойствам сравнимый с промышленными образцами древесно-стружечных плит.

3. Установлены закономерности процесса переработки и утилизации жидких лигносульфонатов (ЖЛС) с получением новых экологически безопасных цементных композиционных материалов, содержащих высокоглиноземистый цемент (ВГЦ), ЖЛС и микроволоконистый материал – распушенную макулатуру. Использование высокоглиноземистого цемента, содержащего алюминаты кальция, позволили снизить водорастворимость ЖЛС и водопоглощение полученных композиций. Введение в состав распушенной макулатуры снижет плотность и повышает теплопроводность образцов. Методом математического моделирования установлены регрессионные уравнения зависимостей физико-механических свойств от состава композиции и определен ее оптимальный состав: ВГЦ – 20-25% масс.; ЖЛС – 20-25% масс.; макулатура – 55-60% масс.

### **3. Теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования**

Теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования Жулановой Алёны Евгеньевны заключается в следующих основных положениях:

Теоретическая значимость работы заключается в выявленных закономерностях утилизации и переработки ЖЛС и ПЛС с получением композиционных строительных материалов.

Практическая значимость работы заключается в:

- снижении экологической нагрузки производства сульфитной целлюлозы на водные объекты путем повышения биодоступности щелоков в процессе их окислительной деструкции реактивом Фентона или озоном с последующей биохимической очисткой;

- предотвращении техногенного накопления ЖЛС и ПЛС в окружающей среде путем их утилизации и переработки с получением композиционных строительных материалов;

- предложенных технических решениях по получению композиционных строительных материалов на основе ЛС, которые апробированы на ООО «Прикамский картон» с получением акта внедрения.

Также результаты исследований по утилизации ПЛС и ЖЛС с получением композиционных строительных материалов используются в курсах лекций для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность».

### **4. Степень достоверности и обоснованности полученных результатов**

Достоверность результатов работы, основывается на теоретических и методологических положениях, применяемых при получении строительных материалов, использовании апробированных методик экспериментальных исследований и физико-химических методов исследований, выполненных на современном аналитическом оборудовании. Обработку полученных результатов проводили с применением математического и статистического анализа данных (MS Excel, STATISTICA V. 13.5.0).

Научные положения, выносимые на защиту в полной мере обоснованы и раскрыты в тексте диссертации и в опубликованных автором работах.

### **5. Общая характеристика работы**

Диссертационная работа изложена на 126 страницах и включает 25 таблиц и 30 рисунков, а также включает в себя введение, четыре главы, заключение и список использованных источников в количестве 150 библиографических ссылок, а также четыре приложения.

**Автореферат**, изложенный на 16 страницах, действительно является кратким изложением материалов представленной диссертации и полностью отражает сущность ее содержания.

Основные материалы диссертационной работы опубликованы в 6 печатных работах из них: 3 работы опубликованы в журналах, индексируемых в международных реферативных базах: Scopus, GeoRef, Web of Science.

**Во введении** обоснована актуальность темы проведенного исследования, а также сформулированы цель и задачи работы. Также во введении отражена научная новизна и практическая значимость работы.

**Первая глава** диссертационной работы посвящена аналитическому обзору литературы геоэкологических и технологических проблем утилизации и переработки лигносульфонатов, в том числе проведен анализ условий образования сульфитных щелоков и лигносульфонатов, исследованы их химические, физико-химические и коллоидные свойства. Представлена оценка потенциальной опасности техногенного накопления лигносульфонатов в окружающей среде. Также в главе приведен анализ способов переработки и утилизации сульфитных щелоков и проведен обзор применения лигносульфонатов.

**Во второй главе** описаны объекты, методы и методики проведения исследований, а также аналитическое оборудование, используемое при проведении экспериментов.

Объектом исследования являлись лигнинсодержащие отходы - сульфитные щелока, образцы которых отбирались в варочном цехе ООО «Прикамский картон»; - жидкие лигносульфонаты, образцы которых были отобраны на участке упаривания щелоков; - порошкообразные лигносульфонаты, образующиеся в результате сушки отработанных щелоков АО «Соликамскбумпром».

В работе использовали современное аналитическое оборудование, при изучении физико-химических свойств сульфитных щелоков и лигносульфонатов использовали гравиметрические, калориметрические, титриметрические и хроматографические методы и анализы. Процессы деструкции образцов лигноэпоксидных композиций изучались методами термогравиметрического анализа, фазовый состав цементных композиций исследовали на лабораторном рентгенофазовом оборудовании, технические характеристики, полученных образцов лигноэпоксидных и лигноцементных композиций определяли по методикам, используемым в технологиях производства композиционных строительных материалов (КСМ)

**Третья глава посвящена** разработке способов снижения экологической нагрузки на водные объекты при обезвреживании сульфитных щелоков посредством их окислительной деструкции с применением озона и реактива Фентона.

Проведенные автором исследования показали принципиальную возможность применения метода озонирования или реактива Фентона для частичной деструкции сульфитных щелоков. Это позволяет разработать способ снижения экологической нагрузки сульфитных щелоков на водные объекты окружающей среды путем повышения их биодоступности.

Определены оптимальные условия проведения процесса частичной деструкции сульфитных щелоков с применением озона с учетом экономической и технологической эффективности метода: разбавление щелоков производственными сточными водами в объемном соотношении 1:10, рН 12,5 ед. рН, доза озона 100-200 мл/дм<sup>3</sup>, при этом эффективность очистки при выбранных условиях составляет 94-97 %.

Также установлены закономерности и химизм процессов деструкции сульфитных щелоков в результате окислительной обработки реактивом Фентона. Установлено, что при взаимодействии реактива Фентона при оптимальных условиях (доза H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,2 г/дм<sup>3</sup>; доза Fe<sup>2+</sup>

0,4 мг/дм<sup>3</sup> ; разбавление щелоков 1:5) показатель ХПК снижается с 20 000 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> до 4 200 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, а эффективность очистки концентрированных растворов по ХПК составляет 79%.

**В четвертой главе** представлены результаты исследований способов по утилизации порошкообразных и жидких лигносульфонатов с получением композиционных строительных материалов.

Автором диссертационной работы предложен способ утилизации порошкообразных лигносульфонатов с получением композиционных материалов с добавлением в качестве связующего эпоксидной смолы марки ЭД-20. Также был определен оптимальный состав лигноэпоксидных композиций: ЭД-20 – 60-70 % масс.; ПЛС – 30-40 % масс.; ПЭПА – 3-3,5 % масс. При этом полученные композиционные строительные материалы по основным эксплуатационным характеристикам не уступают аналогам – промышленным образцам (древесно-стружечные плиты и древесно-эпоксидные композиции), биостойки и не токсичны, и могут применяться в качестве альтернативы промышленным образцам.

Также автором диссертационной работы предложен способ утилизации жидких лигносульфонатов, который основан на получении цементных композиционных материалов и обосновано применение высокоглиноземистого цемента в качестве вяжущего при получении лигноцементных композиций и определен оптимальный состав композиции: ВГЦ-II – 20-25 % масс.; ЖЛС – 20-25 % масс.; макулатура – 55-60 % масс. В главе автором была предложена схема утилизации ЖЛС с получением цементных композиционных материалов и рассчитан предотвращенный экологический ущерб при размещении лигносульфонатов в окружающей среде за счет предотвращения деструкции с выделением загрязняющих веществ и загрязнения земель (предполагаемый предотвращенный экологический ущерб от загрязнения 1 га земель химическими веществами, образующиеся в процессе деструкции лигносульфонатов, составит 897,77 млн. руб./год). Также проведена эколого-экономическая оценка эффективности разработанного способа, которая свидетельствует об экономической целесообразности инвестиций в проект по утилизации ПЛС и ЖЛС.

При этом предложенные технические решения по получению композиционных строительных материалов на основе лигносульфонатов апробированы на ООО «Прикамский картон» с получением акта внедрения.

## **6. Значимость для науки и производства полученных результатов**

В представленной диссертации разработаны и научно обоснованы новые технологические решения, имеющие существенную значимость для переработки накопленных многотоннажных отходов целлюлозно-бумажной промышленности, образующихся при сульфитной варке – сульфитные щелока, а также порошкообразные и жидкие лигносульфонаты.

По полученным автором в диссертационной работе разработкам возможно не только утилизировать многотоннажные отходы, но также получить из них товарную продукцию - композиционные строительные материалы, что делает работу с технико-экономической оценки более значимой.

## **7. Рекомендации по использованию результатов**

Разработанная и обоснованная автором технология переработки порошкообразных и жидких лигносульфонатов в композиционные строительные материалы может быть рекомендована к реализации при переработке такого рода отходов на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности, где используется сульфитная и бисульфитная варка целлюлозы (например, ООО «Прикамский картон» и АО «Соликамскбумпром», отходы которых использовались в качестве объектов исследования). Также, полученные автором

результаты могут быть применимы и в учебном процессе в курсах лекций для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность».

## 8. Замечания по автореферату и диссертационной работе:

### Автореферат:

1) На стр. 9, табл. 2 приведен реагент ЖК, расшифровки которого в автореферате нет (есть упоминание на стр. 10 о железном купоросе, но нет привязки аббревиатуры к полному наименованию).

2) На стр. 10, третий абзац написано «с использованием активного ила, отобранного на БОС предприятия ЦБП», но не уточнено, на каком предприятии.

### Диссертация:

1) Автором работы в положениях о научной новизне во всех пунктах автореферата и диссертации представлена как научная новизна, так и практическая значимость работы. Считаю, что было бы целесообразным эти два положения разделить. Например, в п. 1 научной новизны к научной новизне относится второе предложение, а первое и третье предложения относятся к практической значимости; в п. 2 научной новизны к научной новизне относится второе предложение и часть четвертого предложения до оптимального состава композиций, а первое, третье и четвертое (начиная с оптимального состава композиций) предложения относятся к практической значимости; в п. 3 научной новизны к научной новизне относится первое и четвертое (до оптимального состава) предложения, а второе, третье и четвертое (начиная с оптимального состава) предложения относятся к практической значимости.

2) В положении о теоретической и практической значимости работы не очень понятно, о каких конкретных выявленных закономерностях утилизации и переработки ЖЛС и ПЛС с получением композиционных строительных материалов идет речь. Необходимо было бы их конкретизировать.

3) В положениях п.1-4, выносимых на защиту представленных в автореферате и диссертации необходимо было бы более четко конкретизировать результаты, полученные лично автором, поскольку использование озона и реактива Фентона для разрушения щелочесодержащих жидкостей, а также применение лигносульфонатов в получение строительных материалов общеизвестно.

4) В главе 1.3.1 (стр. 22) которая посвящена воздействию сульфитных щелоков и лигносульфонатов на окружающую среду недостаточно полно раскрыто влияние исследуемых объектов на геосферы Земли - были проанализированы только процессы деструкции лигносульфонатов в природной среде. При этом не представлены реальные данные по загрязнению природных объектов окружающей среды сульфитными щелоками, лигносульфонатами и продуктами их распада.

5) В главах 4.1.4, стр. 78 и 4.2.2 стр. 94 токсичность образцов оценивалась только на одном тест-объекте *Daphnia magna Straus*, тогда как рекомендуется применять не менее двух тест-объектов из разных систематических групп (дафнии и инфузории, цериодафнии и бактерии или водоросли).

6) В главе 4.3.2 стр. 96-97 приведен расчет предотвращенного экологического ущерба по методики 1999 года. Проводился ли пересчет полученной суммы на современную стоимость?

### Заключение

Считаю, что, не смотря на представленные замечания, диссертационная работа «Ресурсосберегающие способы утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажных производств» Жулановой Алёны Евгеньевны является законченным научно-исследовательским

трудом, выполненным автором на высоком научном уровне и соответствует паспорту специальности 1.06.21. Геоэкология, п. 6 и п. 17 ВАК Министерства образования и науки РФ.

Цель работы актуальна, решение обладает научной новизной и практической значимостью. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Работа базируется на достаточном числе исходных данных, примеров и расчетов, содержит значительное количество иллюстративного материала и таблиц, достаточную библиографию по исследуемой проблеме. Она написана грамотно, хорошим научным языком и аккуратно оформлена. По каждой главе в работе в целом сделаны четкие выводы. Автореферат и опубликованные научные работы отражают основные идеи и выводы диссертационной работы.

Диссертационная работа соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, требованиям п. 9 "Положения о присуждения ученых степеней" и Критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученых степеней "Порядка присуждения ученых степеней в ПНИПУ", утв. ректором ПНИПУ от 09 декабря 2021 г., а ее автор Жуланова Алёна Евгеньевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.6.21. Геоэкология.

Официальный оппонент  
кандидат технических наук,  
научный сотрудник лаборатории  
экологического мониторинга  
природных и техногенных сред  
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный  
исследовательский технический университет»

«24» мая 2023 г.

Анастасия Сергеевна Шатрова



Почтовый адрес: 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, дом 83  
тел. оппонента: +79648182660; e-mail: [shatrova.irk@gmail.com](mailto:shatrova.irk@gmail.com)

Я, Шатрова Анастасия Сергеевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Жулановой Алёны Евгеньевны, и их дальнейшую обработку.

Подпись Шатровой Анастасии Сергеевны заверяю

Советник ректора  
должность  
дата

подпись

Можаева Елена Георгиевна  
ФИО

Специалист по управлению  
персоналом 1 категории