

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Свергузовой Светланы Васильевны, доктора технических наук, профессора, профессора кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО "Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова" на диссертационную работу **Жулановой Алёны Евгеньевны**

"Ресурсосберегающие способы утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажных производств". представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.6.21. Геоэкология

Актуальность выбранной темы. Диссертационная работа Жулановой А.Е. посвящена решению актуальной геоэкологической проблемы – разработке эффективных способов утилизации технических лигносульфонатов (ЛС). Многоотоннажные жидкие отходы, содержащие ЛС, образуются в целлюлозно-бумажной промышленности при получении целлюлозы высокого качества. В России производство сульфитной и бисульфитной целлюлозы осуществляется на 10 крупных предприятиях и составляет более 700 тыс. т/год и, соответственно, образуется более 4-5 млн. т/год отработанных щелоков.

Техногенные накопления ЛС в окружающей среде подвергаются медленной биологической деструкции под действием микроорганизмов, УФ-лучей и других факторов. Места складирования ЛС становятся источником эмиссий целого ряда соединений, в том числе высокотоксичных - фенолов, полифенолов и альдегидов, загрязняющих геосферные оболочки Земли. В связи с этим утилизация лигносульфонатных отходов является актуальной геоэкологической и технологической задачей.

Учитывая масштабный характер рассматриваемой геоэкологической ситуации в неблагоприятном воздействии на окружающую среду, а также острую необходимость разработки эффективных и экономически выгодных способов утилизации лигносодержащих отходов, тему диссертации Жулановой А.Е. следует признать актуальной, своевременной, научно и практически значимой.

Диссертация Жулановой А.Е. изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков и 25 таблиц, состоит из введения, четырех глав и заключения, списка цитируемой литературы, насчитывающего 150 источников.

Цели и задачи, сформулированные диссертантом, в процессе исследования достигнуты. Положения, выносимые на защиту, доказаны, чему способствовало применение современных методов анализа, программно-аналитических комплексов и статистической обработки полученных результатов.

Научная новизна заключается в том, что автором 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: определены условия проведения процесса с учетом экономической и технологической эффективности: 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: установлена зависимость физико-химических и механических свойств полученных композиций от доли ПЛС и определен оптимальный состав композиций, по свойствам сравнимый с промышленными образцами древесно-стружечных плит; установлены закономерности процесса переработки и утилизации жидких лигносульфонатов (ЖЛС) и водопоглощение полученных композиций, получены регрессионные уравнения зависимостей физико-механических свойств от состава композиции.

Получены в целом: весьма обширные результаты, имеющие значительную научную новизну и ценность.

Существенна и **практическая значимость** диссертационной работы для производства, заключающаяся в предотвращении техногенного накопления ЖЛС и ПЛС в окружающей среде путем их утилизации и переработки с получением композиционных строительных материалов. Предложенные технические решения по получению композиционных строительных материалов на основе ЛС апробированы на ООО "Прикамский картон".

Во **введении аргументировано** обоснована актуальность проблемы переработки сульфитных щелоков и лигносульфонатов, сформулированы цели и задачи, определены объекты исследования.

В первой главе изложены результаты анализа условий образования сульфитных лигносодержащих жидких отходов, исследованы их химические, физико-химические и коллоидные свойства. Представлена оценка потенциальной опасности техногенного накопления ЛС в окружающей среде. На основании разработанной биохимической модели деструкции ЛС в анаэробных условиях рассчитан метановый потенциал отхода и проведена оценка экологического ущерба. Разработка технологий и способов утилизации щелоков и ЛС является актуальной задачей, направленной на снижение геоэкологического воздействия отходов на окружающую среду. Проведенный анализ научно-технической информации (НТИ) показал, что для повышения биодоступности ЛС возможно применение окислительных методов.

Во второй главе описаны объекты, методы и методики проведения исследований, а также аналитическое оборудование, используемое при проведении экспериментов. Для исследования химического состава, физико-химических и токсикологических свойств щелоков и ЛС были использованы термический, хроматографический, рентгенофазовый, калориметрический, ИК-спектроскопический методы анализов. Исследование физико-механических свойств полученных композиционных материалов проводили в соответствии с государственными стандартами. Для определения экологической безопасности и биостойкости полученных материалов использовали методы биотестирования, электронной микроскопии, почвенные методы, характеризующие разрушение материалов под действием микробиоценоза почвы. Оптимальный состав композиции определяли методом математического моделирования с использованием программного пакета для статистического анализа данных STATISTICA V. 13.5.0.

В третьей главе представлены результаты исследований процессов окислительной деструкции сульфитных щелоков с использованием озона и реактива Фентона.

В работе исследовалась возможность применения метода озонирования для деструкции сульфитных щелоков с целью повышения их биодоступности, позволяющей повысить эффективность их дальнейшей очистки на БОС. Эксперименты проводили на лабораторной установке, состоящей из контактного аппарата с арматурой, регулирующей подачу газа и узлами отбора проб. Исследовалось влияние дозы озона, времени контакта пробы с озono-кислородной смесью и pH среды на эффективность деструкции сульфитных щелоков, которую контролировали по показателям: ХПК, БПК₅ и цветности.

Установлены закономерности процессов озонирования и определены условия проведения процесса, позволяющие повысить биодоступность щелоков и снизить величину ХПК: разбавление щелоков сточными водами производства – 1:10; pH раствора 5,8 ед. pH; доза озона – 977,7 мг/дм³. Для снижения энергетических затрат целесообразно проводить озонирование щелоков, разбавленных 1:10 при pH 11,0-11,5 ед. pH и дозе озона 100 - 200 мг/дм³, а затем подавать обработанные растворы на общезаводские БОС или на дополнительную очистку методами коагуляции или флотации с возвратом очищенной воды в технологический цикл.

В работе исследовалась возможность деструкции щелоков и их разбавленных растворов с использованием реактива Фентона, представляющего собой окислительную систему.

содержащую H_2O_2 и ионы Fe^{2+} . В присутствии реактива протекают процессы образования активных частиц и радикалов (гидроксидные и пероксидные радикалы), обладающих высокой окислительной способностью. Эффективность окислительной деструкции (Э) примесей в присутствии реактива зависит от pH среды, его концентрации и мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. В работе исследовалось влияние этих факторов на степень деструкции щелоков и их растворов.

Установлены условия проведения процесса: разбавление щелоков сточными водами производства в объемном соотношении – 1:5; pH 3.0-3.5 ед. pH; доза пероксида водорода – 1,2 г/дм³ или 3,0 см³/дм³ (38% раствор пероксида водорода); доза ионов железа (II) – 0,4 г/дм³ или 2,0 г/дм³ железного купороса ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); массовое соотношение $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ – 1:3 или мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ – 1:1,7.

При выбранных условиях эффективность очистки концентрированных растворов реактивом Фентона по ХПК составляет 79 %. Соотношение показателей БПК₅/ХПК повысилось до 0,45.

Следует отметить, что процесс деструкции сульфитных щелоков окислительными методами характеризуется значительными эксплуатационными затратами, при этом не используется ресурсный потенциал ЛС.

ЛС характеризуются высокой биорезистентностью и поверхностной активностью, что позволило полагать о возможности получения на их основе биостойких композиционных строительных материалов.

В четвертой главе представлены результаты исследований по утилизации порошкообразных и жидких лигносульфонатов (ПЛС и ЖЛС) с получением композиционных строительных материалов. На основании исследований процесса отверждения эпоксидной смолы (ЭС) в присутствии ПЛС установлена возможность снижения доли полиэтиленполиамина (ПЭПА), традиционно применяемого в качестве отвердителя и обладающего токсичными свойствами, более чем на 50%.

Установленная возможность снижения содержания ПЭПА при отверждении ЭС позволит значительно повысить экологическую безопасность производства композиционных материалов. Установлен механизм процесса отверждения ЭС в присутствии ПЛС.

На основании полученных данных определен оптимальный состав лигноэпоксидных композиций (ЛЭК): ЭС – 60-70 % масс.; ПЛС – 30-40 % масс.; ПЭПА – 3-4 % масс. Механические свойства полученных композиций: водопоглощение – 4,58 %; разрушающее напряжение при изгибе – 28,95 МПа, разрушающее напряжение при сжатии – 45,1 МПа. Методами термического анализа установлено, что полученные образцы ЛЭК термостабильны в области температур 20-250 °С. Биостойкость полученных ЛЭК определяли почвенным методом.

Полученные результаты показали, что в отличие от древесно-стружечных плит (ДСП), прочность на сжатие которого после 90 дней инкубирования в почве снизилась на 70%, прочность на сжатие ЛЭК изменилась незначительно, не более 3%.

Исследована токсичность ЛЭК стандартным методом биотестирования с использованием в качестве тест-объектов *Daphnia magna Straus*. Показано, что образцы не оказывают острого токсического воздействия. Установлено, что свойства полученных образцов аналогичны и даже превосходят промышленные образцы и могут быть рекомендованы к использованию в качестве строительных материалов.

С целью получения конструкционных материалов, подобных арболиту и опилкобетону, в композиции использовали также микроволокнистый материал – распушенную макулатуру, обладающую теплоизоляционными свойствами

Определен химический состав высокоглинистых цементов (ВГЦ): Al_2O_3 – 70,0%, CaO – 28,0%, SO_3 – 2,0%, SiO_2 – 1,5%, Fe_2O_3 – 1,0%, TiO_2 – 0,05%. Методом рентгенофазового анализа

установлен фазовый состав ВГЦ, в котором алюминаты кальция представлены структурами минерала "Krotite" CaAl_2O_4 и минерала "Grossite" CaAl_4O_7 .

Выводы диссертационной работы соответствуют поставленным задачам, обоснованы, логичны и полно отражают результаты проведенного исследования.

Достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается использованием комплекса современных методов исследования и анализа, применением широко известных зарубежных и российских методических документов и лабораторного оборудования. Основные научные положения базируются на классических закономерностях, а результаты не противоречат имеющимся литературным данным. Полученные автором результаты обладают научной новизной.

Результаты работы апробированы на научных конференциях, опубликованы в соответствующих сборниках материалов конференций. По теме диссертации опубликовано 6 работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в списки международного цитирования Web of Science.

Теоретические положения представленной диссертационной работы, результаты исследований широко используются в учебном процессе при обучении студентов специальности 20.03.00 "Техносферная безопасность".

Автореферат отражает и полностью соответствует содержанию диссертации. По содержанию, объектам и методам исследований диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.6.21 "Геоэкология".

Содержание диссертации включает области исследований, соответствующих п. 6 и п.17 Паспорта специальности.

В то же время диссертационная работа не лишена недостатков, поэтому возник ряд **вопросов, замечаний и пожеланий:**

1. В таблице исходных данных для расчета степени загрязнения (с. 27) не указана размерность глубины загрязнения (K_r) и мощности плодородного слоя ($K_{\text{плс}}$).

2. На с. 44, 45 диссертации указано название предприятия АО "Солкамсбумпром". Вероятно, здесь опечатка? Следует читать "Соликамскбумпром"?

3. Не исследована вероятность выделения в атмосферу вредных веществ в ходе переработки лигносульфонатных щелоков.

4. Не исследована зависимость плотности лигноэпоксидных композиций от доли ПЛС в составе композиции.

5. В работе упоминается о том, что добавка лигносульфонатных отходов к строительным смесям повышает их звукоизоляционные свойства, однако не приводятся фактические данные по звукоизоляции.

6. На дифрактограммах рис. 4.16 и 4.17 не указаны цифровые значения для соответствующих пиков, что не позволяет идентифицировать минералы, входящие в исследуемые вещества.

7. Не указано, для каких целей в строительстве можно использовать разработанные лигноцементные композиционные материалы.

Заключение

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы и не снижают практической и научной ценности выполненных научных исследований

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями к такого рода документам, иллюстрированы наглядными рисунками, изложены лаконичным языком строго в научном стиле.

Все выводы, как по отдельным разделам, так и по диссертации в целом, показывают результативность проведенных исследований.

Диссертационная работа Жулановой Алёны Евгеньевны на тему "Ресурсосберегающие способы утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажных производств" представляет собой законченную научно-квалификационную работу, самостоятельное законченное научное исследование с грамотно поставленными и решенными задачами, посвященными решению актуальной геоэкологической проблемы – разработке эффективных способов утилизации технических лигносульфатов. По своей новизне, значимости полученных результатов, личному вкладу автора диссертационная работа полностью соответствует специальности 1.6.21 Геоэкология.

Диссертация 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
доктор технических наук
по специальности: 03.00.16 – Экология
профессор, проф. кафедры Промышленной экологии
ФГБОУ ВО "Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова"

19.04.2023г.

Светлана Васильевна Свергузова

Почтовый адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.
Телефон: (4722)55-47-96
Электронная почта: pe@intbel.ru

Я, Свергузова Светлана Васильевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Жулановой Алёны Евгеньевны, и их дальнейшую обработку.

Подпись Свергузовой Светланы Васильевны заверяю
Первый проректор БГТУ им. В.Г. Шухова.
д.т.н., профессор

19.04.2023 г.

Евтушенко Евгений Иванович