

УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора по научной работе и инновациям ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
д.т.н., профессор



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу жулановой Алёны Евгеньевны «Ресурсосберегающие способы утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажных производств», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.6.21. Геоэкология

Актуальность темы исследования

Актуальность диссертационной работы Жулановой А.Е. не вызывает сомнений.

Одной из сложно решаемых экологических и технологических проблем производства целлюлозы сульфитным или бисульфитным методом является переработка и утилизация отработанных щелоков, содержащих лигносульфонаты. При упаривании или сушке щелоков получают технические лигносульфонаты.

Автором показано, что технические лигносульфонаты находят применение в различных областях промышленности, например, в качестве вяжущих добавок, реагентов для буровых растворов, пластифицирующих и водоредуцирующих добавок для бетона. Однако доля их использования в РФ составляет менее 10-15%. Накопление лигносульфонатов в окружающей среде сопровождается значительными негативными воздействиями на объекты геосферы.

В этой связи разработка способов переработки щелоков, расширение областей использования многотоннажных лигносульфонатов является актуальной проблемой.

В представленной диссертационной работе предлагается два подхода к решению проблемы:

1. Повышение биодоступности лигносульфонатов в сульфитных щелоках в результате их частичной деструкции под действием химических реагентов с последующей доочисткой на биологических очистных сооружениях.
2. Использование многотоннажных жидких и порошкообразных лигносульфонатов с получением композиционных строительных материалов.

Цель работы - снижение геоэкологической нагрузки производства сульфитной целлюлозы на окружающую среду в результате повышения биодоступности сульфитных щелоков с последующей очисткой на биологических очистных сооружениях (БОС) и разработка способов утилизации порошкообразных и жидких лигносульфонатов (ПЛС и ЖЛС) с получением модифицированных композиционных строительных материалов -

достигается решением поставленных диссертантом задач при проведении комплексных теоретических и экспериментальных исследований.

Следует отметить, что работа выполнена в рамках проекта РФФИ «Получение модифицированных композиционных строительных материалов на основе лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности».

Научная новизна исследований и полученных результатов

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

- Доказана возможность утилизации порошкообразных лигносульфонатов (ПЛС) с получением лигноэпоксидных строительных материалов. Установлено, что в полученных композициях ПЛС выполняют роль как отвердителя эпоксидной смолы (ЭС) так и дисперсного наполнителя;

- Установлены закономерности процесса переработки и утилизации ЖЛС с получением новых экологически безопасных цементных композиционных материалов.

Практическая значимость диссертационного исследования

В ходе выполнения работ диссертантом разработаны технические решения и мероприятия, направленные на снижение техногенных накоплений жидких и порошкообразных лигносульфонатов в окружающей среде, и заключающиеся в создании методов их переработки с получением композиционных строительных материалов.

Разработанные способы утилизации лигносульфонатов с получением строительных материалов апробированы на ООО «Прикамский картон» (г. Пермь).

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием аттестованных измерительных средств и методов физико-химического анализа (термогравиметрия, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ и др.), а также использованием современного аналитического оборудования.

Научные результаты диссертационной работы опубликованы в 6 печатных работах, из которых 3 работы опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ и индексируемых в международных реферативных базах Scopus, GeoRef, Web of Science. Результаты диссертационной работы докладывались на Международных и Всероссийских научно-практических конференциях.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа А.Е. Жулановой имеет общепринятую структуру, состоит из введения, четырёх глав, заключения, 4 приложений, содержит список литературы из 150 источников. Текст изложен на 126 страницах, иллюстрирован 30 рисунками и включает 25 таблиц.

Структура и объём диссертации, а также уровень её оформления соответствуют требованиям ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования диссертационной работы, сформулированы цель и задачи.

В **первой главе** представлены анализ условий образования лигносульфонатов (ЛС), достаточно подробная геоэкологическая оценка воздействия накоплений ЛС на природные экосистемы, а также рассмотрены основные технологические проблемы их утилизации и переработки.

На основании проведенного анализа определены цель и задачи диссертационной работы.

Замечания по первой главе:

1. С. 16 – Активная щелочь сульфатной варки составляет $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$, а не $\text{NaOH} + \text{NaSO}_3$, как указывает автор.
2. Автор посвятил бóльшую экспериментальную часть работы композиционным материалам, но, к сожалению, всего на двух страницах (с. 34-35) представил обзор по данному вопросу.

Во **второй главе** описаны объекты, методы и методики проведения исследований, используемое аналитическое оборудование и разработанная программа проведения экспериментов. Объектами исследования являлись отработанные щелока, образующиеся при получении целлюлозы методом сульфитной варки, жидкие и порошкообразные лигносульфонаты (ПЛС и ЖЛС). Автором проведен анализ химического состава, физико-химических свойств исследуемых образцов, методом ИК-спектроскопии установлены основные функциональные группы ЛС, методом термического анализа определены условия их термической деструкции на воздухе и пределы термической устойчивости.

Замечания по второй главе:

1. С. 42 – Неясно, как разволокняли макулатуру. Какие характеристики у нее были, состав?
2. С. 46 – При оценке ИК-спектров довольно сложно сделать вывод о высокой реакционной способности ЛС лишь по «присутствию различных видов групп». Неясно, какие ЛС подвергались ИК спектроскопии (данные рис. 2.2) – ЖЛС или ПЛС?

В **третьей главе** представлены результаты исследований возможности повышения биодоступности щелоков в процессах их частичной окислительной деструкции озоном и реактивом Фентона.

Автором определены оптимальные условия проведения процесса озонирования щелоков, позволяющие повысить их биодоступность и снизить величину ХПК. Для снижения энергетических затрат предложено проводить процесс озонирования при разбавлении щелоков сточной водой в соотношении 1:10, дозе озона 100 – 200 мг/дм³ с последующей обработкой на общезаводских биологических очистных сооружениях или на дополнительной очисткой с возвратом очищенной воды в технологический цикл.

Автором впервые исследована возможность использования реактива Фентона, представляющего смесь пероксида водорода и солей железа (II), для окисления ЛС. Жулановой А.Е. установлены условия проведения процесса, при которых эффективность очистки концентрированных растворов реактивом Фентона по ХПК составила 79%, при этом соотношение показателей БПК₅/ХПК повысилась с 0,17 до 0,45.

Результаты экспериментов по очистке обработанных раствором Фентона щелоков в лабораторном аэротенке доказали повышение их биодоступности и эффективности биохимической очистки.

Автором показано, что, несмотря на технологическую эффективность разработанных способов, их применение требует значительных эксплуатационных затрат, при этом не используется ресурсный потенциал ЛС. В связи с этим, автором было предложено второе направление исследований - использование ЛС в качестве компонентов композиционных строительных материалов.

Замечания по третьей главе:

1. Не показано, как определялась эффективность очистки 94-97% .
2. Предлагается ли автором комплексная схема очистки сточных вод и утилизации ЛС? Такая технология могла бы быть вполне патентоспособна.

В четвёртой главе представлены результаты исследования по утилизации порошкообразных и жидких лигносульфонатов с получением лигноэпоксидных и лигноцементных композиционных материалов.

Жулановой А.Е. показано, что ЛС способны подвергаться эпоксидированию. Этот факт позволил полагать о возможности получения на их основе лигноэпоксидных композиций (ЛЭК). Автором установлено, что порошкообразные лигносульфонаты (ПЛС) способны выполнять как роль отвердителя, так и дисперсного наполнителя. Проведённые исследования позволили установить возможность снижения доли полиэтиленполиамиона (ПЭПА), традиционно применяемого в качестве отвердителя и обладающего токсичными свойствами, более чем на 50%, предложить возможный механизм процесса отверждения эпоксидной смолы в присутствии ПЛС. Далее Жулановой А.Е. исследовано влияние доли ПЛС в составе композиции на формирование физико-механические свойства полученных образцов и определён оптимальный состав ЛЭК. Установлено, что полученные образцы ЛЭК термостабильны в области температур 20-250°C. Методом биотестирования доказано, что полученные композиции нетоксичны и обладают высокой биостойкостью, что позволяет использовать их в строительной отрасли. Показано, что полученные образцы по эксплуатационным характеристикам не уступают промышленным образцам древесностружечных плит и древесно-эпоксидным композициям.

Автором разработан способ утилизации жидких лигносульфонатов (ЖЛС). Известно, что ЖЛС используется в цементных композициях в качестве функциональных добавок, однако их доля не превышает 5-10%, что связано с высокой водорастворимостью ЛС. Диссертантом показано, что алюминаты кальция способны образовывать с ЛС труднорастворимые соединения. Известно, что алюминаты кальция являются основной составляющей высокоглинозёмистых цементов, что позволило автору использовать его для получения лигноцементных композиций аналогичных арболиту и опилкобетону. Автором были выбраны следующие компоненты композиции: высокоглинозёмистый цемент, ЖЛС и распушённая макулатура, обладающая теплоизоляционными свойствами. Методом математического анализа Жулановой А.Е. установлена связь между составом ЛЦК и их физико-механическими свойствами и определён оптимальный состав композиции (ВГЦ – 20-25 % масс.; ЖЛС – 20-25 % масс; макулатура – 55-60 % масс.). Проведённый рентгенофазовый анализ образцов позволил определить возможный механизм взаимодействия ЖЛС и алюминатами кальция.

Замечания по четвертой главе:

1. Для производства, каких конкретно изделий предлагается применять ЛЭК? Производство мебели, домостроение? От этого зависят проектируемые свойства композитов, в частности технологические, например, адгезия лакокрасочных материалов и строительных смесей к поверхности ЛЭК. Какова плотность получаемых композитов? Достигается ли она прессованием композиции? Этот фактор существенно влияет на способность материала удерживать, например, крепежные элементы.
2. С. 79 – Вывод 5 – автор говорит об ЛЭК, как об альтернативе ДВП, однако сравнения такого не приведено. Учитывая морфологию строения композиционных получаемых автором материалов, наверное целесообразнее было бы все-таки сравнивать их с ДВП, а не с ДСП.
3. ЖЛС, ВГЦ и распушенная макулатура имеют совершенно разные плотности и состояния. Как удалось смешать все три компонента в одну стадию?
4. С. 98 – Не ясно, почему стоимость ЖЛС и макулатуры взята за 0 рублей? Если ЛС при этом являются товарным продуктом ЦБП, а у макулатуры в себестоимости как минимум должны быть учтены затраты на логистику и измельчение.
5. При чтении диссертации встречаются опечатки и неточности, например, на стр. 38, 44, 51, 80, 93.

Заканчивается диссертационная работа выводами, списком литературных источников и приложениями.

Диссертация А.Е.Жулановой произвела общее благоприятное впечатление. Отмеченные замечания и пожелания не снижают научную и практическую ценность сформулированных выводов и не влияют на уровень обоснованности выполненных научных исследований.

Аннотация диссертации полностью отражает содержание работы.

Диссертация написана грамотным литературным языком с использованием научных и инженерных терминов, хорошо оформлена. Материал изложен последовательно и логично.

Значимость диссертационной работы отражается в разработке способов переработки щелоков, утилизации жидких и порошкообразных лигносульфонатов с получением конструкционных композиционных строительных материалов, что позволило решить одну из сложных геоэкологических и технологических задач целлюлозно-бумажных производств.

Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования.

На основании проведенных исследований диссертантом предложены технические решения утилизации ПЛС и ЖЛС с получением ЛЭК и ЛЦК. Представленная оценка эффективности природоохранных мероприятий свидетельствует об экономической целесообразности инвестиций в проект по утилизации ЖЛС. Результаты диссертационного исследования могут быть использованы на предприятиях ЦБП, производственных предприятиях по выработке строительных материалов, а также экологическими службами при проведении природоохранных мероприятий.

Заключение

Диссертационная работа Жулановой Алёны Евгеньевны на тему "Ресурсосберегающие способы утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажных производств" представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно-обоснованные технические и технологические решения по разработке эффективных способов утилизации и переработки лигнинсодержащих отходов сульфитного производства, что обеспечивает снижение геоэкологической нагрузки на объекты окружающей среды.

Содержание диссертационного исследования, представленного Жулановой Алёной Евгеньевной, соответствует паспорту научной специальности 1.06.21. Геоэкология, пунктам:

п. 6 – Разработка научных основ рационального использования и охраны водных, воздушных, земельных биологических, рекреационных, минеральных и энергетических ресурсов Земли;

п. 17 – Ресурсосбережение, санация и рекультивация земель, утилизация отходов производства и потребления, в том числе возникающие в результате добычи, обогащения и переработки полезных ископаемых, строительной, хозяйственной деятельности и эксплуатации ЖКХ. Геоэкологическое обоснование безопасного размещения, хранения и захоронения токсичных, радиоактивных и других отходов.

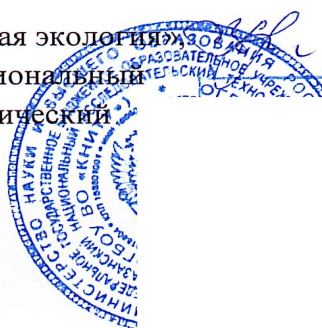
Диссертационная работа "Ресурсосберегающие способы утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажных производств" соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а также критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание учёных степеней "Порядка присуждения учёных степеней в ПНИПУ", утв. ректором ПНИПУ от 09 декабря 2021 г., а её автор Жуланова Алёна Евгеньевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.6.21. Геоэкология.

Отзыв на диссертационную работу и автореферат обсуждены и одобрены на расширенном заседании кафедры «Переработки древесных материалов» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (Протокол № 9 от 11.05.2023 г.).

Заведующий кафедрой «Переработки
древесных материалов»
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»
д.т.н., профессор
Доцент кафедры «Инженерная экология»
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»
к.т.н., доцент

Сафин Рушан Гареевич

Степанова Светлана Владимировна



верю.
гла по работе с
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
А.Р. Уренизова
20 13

Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. К. Маркса, 68.

Тел./Факс +7(843)236-75-42

e-mail: yushko@kstu.ru

URL:<http://www.kstu.ru>