

ОТЗЫВ

**официального оппонента Титунина Андрея Александровича
на диссертационную работу Илаловой Гузель Фандасовны на тему
«Технология переработки древесных отходов в биополимеры и
продукты на их основе», представленную на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и
переработки древесины**

Актуальность темы выполненной работы

Интерес мирового научного сообщества к биополимерам непосредственно связан с решением проблем экологической направленности: в первую очередь – обеспечением углеродной нейтральности промышленной продукции, а также прогнозируемым развитием рынка биополимеров с ежегодным ростом более 17 %. Человечество всё чаще сталкивается с негативными последствиями нерационального использования природных ресурсов и пагубного воздействия на окружающую среду продуктов переработки ископаемых ресурсов (угля, нефти и т.п.). Поэтому исследования, направленные на создание биополимеров, как альтернативы обычным пластикам, являются актуальными и соответствуют стратегическим ориентирам, изложенным в Стратегии развития лесопромышленного комплекса и Климатической доктрине Российской Федерации. Научные исследования по созданию наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе комплексной глубокой переработки растительного сырья обладают огромным потенциалом, особенно в направлении получения продуктов, разлагающиеся на безвредные для окружающей среды компоненты. В последнее время в отдельное инновационное направление выделились исследования по созданию биополимеров, которые синтезируются путем культивирования микроорганизмами. Такими биополимерами являются полигидроксibuтират (ПГБ) и ксантан, имеющие

широкий спектр применения в различных областях промышленности – от строительства, лесного и сельского хозяйства до фармакологии и биомедицины.

На сегодняшний день основным недостатком биополимеров считается высокая стоимость их производства и, соответственно, цена реализации. Поэтому с целью снижения стоимости ПГБ и ксантана актуальным является использование питательных сред на основе гидролизатов древесного сырья, полученных в процессе кислотного гидролиза. В ходе исследований Илалова Г.Ф. доказала также возможность получения композитного состава с требуемыми физико-механическими и эксплуатационными свойствами путем смешения ПГБ с твердым гидролизным остатком в виде целлолигнина. Таким образом, соискателем выполнено научное обоснование технологии безотходного производства за счет использования продуктов гидролиза древесного сырья, позволяющего не только снизить коммерческую стоимость биополимеров и продуктов на их основе, но и снизить неблагоприятное влияние пластиковых и древесных отходов на окружающую среду.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа Илаловой Г.Ф. на тему «Технология переработки древесных отходов в биополимеры и продукты на их основе» является логически завершенной, по своей сути и содержанию служит продолжением ранее выполненных исследований и ее следует рассматривать как развитие научных школ Казанского национального исследовательского технологического университета. Диссертация построена традиционным способом, характерным для кандидатских диссертаций, и в то же время она отличается комплексным подходом к решению рассматриваемой проблемы, содержит взаимоувязанные исследования практически по всей сложной технологической цепочке от подготовки древесного сырья к гидролизу до очистки полученных продуктов с последующим получением биополимеров и

продуктов на их основе. По структуре диссертация включает введение, пять глав, заключение, список литературы и приложения. Основное содержание изложено на 162 страницах печатного текста, включает 70 рисунков и 18 таблиц. Библиографический список включает 174 наименования цитируемых работ, в том числе 90 ссылок на труды зарубежных авторов. Такое большое количество работ из иностранных источников является своего рода косвенным подтверждением актуальности для России исследований в сфере получения биополимеров и биокompозитов на их основе.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, анализируется степень изученности темы, формируются цель и задачи работы, раскрывается методологическая, теоретическая, эмпирическая базы исследования, показана значимость работы в решении ряда проблем создания биополимеров и продуктов на их основе, отражены вопросы реализации результатов научных исследований.

В первой главе представлен литературный обзор современного состояния исследований в области получения биопластиков из растительного сырья. Проведен анализ отходов растительного и сельскохозяйственного сырья, их сферы применения и перспективы дальнейших разработок. Проанализированы исследования получения биополимеров на основе растительного сырья, дана классификация биополимеров получаемых из продуктов нефтехимии, биомассы, микроорганизмов, биопроизводных мономеров, а также определено, что актуальным является получение биополимеров из бактериальных микроорганизмов. Проведен обзор исследований в области переработки растительного сырья в процессах получения биополимеров. Следует отметить, что информационный поиск положительно характеризуется по глубине (от 1960 до 2024 гг.) и по географии охвата. На основании проведенного литературного обзора соискателем была определена актуальность проводимых исследований в области получения биополимеров на питательных средах, представленных в виде гидролизата древесного сырья, и выдвинута гипотеза, что получение

конкурентоспособных импортозамещающих отечественных биополимеров возможно на основе использования гидролизатов, полученных из отходов деревообработки в результате двухступенчатого слабокислотного гидролиза в комплексе с экспериментально-обоснованными способами их последующей очистки и нейтрализации, которые необходимы для достижения высокого выхода полигидроксibuтирата и ксантана. Обоснован вывод, что внедрение в производство разработанной технологии получения биокompозита на основе ПГБ, созданного культивированием микроорганизмов на питательной среде из гидролизата и целлолигнина, полученных в процессе гидролиза древесных отходов, будет способствовать решению экологических проблем, связанных с утилизацией пластиковых и древесных отходов, а также будет содействовать удовлетворению растущих запросов в биополимерах на отечественном рынке.

Вторая глава посвящена теоретическому обоснованию и экспериментальным исследованиям основных параметров процесса гидролиза древесного сырья сернистой кислотой, где представлено описание физико-химической картины процесса гидролиза древесного сырья и математическое описание процесса гидролиза древесного сырья в сернистой кислоте. В данной главе описывается экспериментальная установка для проведения процесса гидролиза, методика получения гидролизующего агента – сернистой кислоты и метод определения содержания редуцирующих веществ в полученных гидролизатах.

Для математического моделирования процесса автором определены константы скорости химических реакций применительно к гидролизу гемицеллюлоз, целлюлоз и моносахаридов. На основании математического моделирования диссертантом получены расчетные зависимости, характеризующие кинетику гидролиза, целлюлозы, гемицеллюлоз и моносахаридов, а так же описывающие изменение концентрации редуцирующих веществ в зависимости от температуры и времени процесса. Эти зависимости позволяют достаточно точно описать реальный процесс.

Расхождение расчетных и экспериментальных значений составила 11,5%, что вполне приемлемо для математических моделей таких процессов. В результате математического моделирования и анализа полученных результатов было принято решение о необходимости дальнейшего исследования двухступенчатого гидролиза древесного сырья.

На основании выполненных исследований установлено, что рациональным технологическим режимом процесса гидролиза древесного сырья является температура обработки 170 °С, концентрация сернистой кислоты 4 мас.%, время для первой ступени 20 мин, для второй – 60 мин. Необходимо отметить, что полученные соискателем результаты служат основой для дальнейших исследований в этой области. В работе также представлен химический состав гидролизатов древесного сырья, полученных при различных температурах, и результаты ИК-Фурье-спектроскопии для целлолигнина, образовавшегося в результате кислотного гидролиза.

В третьей главе представлены исследования по получению ксантана и ПГБ. В тексте диссертации приводится принципиальная схема и общий вид лабораторной установки с кольцевым обогревателем и сливом для получения гидролизатов и целлолигнина, описана методика проведения опытов, что позволяет получить более полное представление о проведенных соискателем исследованиях, а также оценить возможность их воспроизводимости. Дается описание методов очистки и нейтрализации кислотных гидролизатов для использования в качестве питательной среды для культивирования микроорганизмов с целью получения биополимеров. На основе очищенных и нейтрализованных гидролизатов автор проводил культивирование штаммов бактерий *Xanthomonas campestris* ВКПМ В-6720 и *Cupriavidus necator* ВКПМ В-8619 с получением ксантана и ПГБ соответственно.

В главе изложена технология получения биополимеров с описанием установок и оборудования для культивирования бактерий и результатов получения биополимеров на очищенных и нейтрализованных гидролизатах. В ходе исследований было определено, что наиболее эффективным способом

является последовательная очистка и нейтрализация слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 в две ступени с дальнейшей очисткой и нейтрализацией активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень. В результате исследований были получены биополимеры – ксантан и ПГБ с выходом по глюкозе соответственно 78,2 мас.% и 23,4 мас.%.

В четвертой главе, вполне логично по структуре, продемонстрированы результаты экспериментальных исследований композитных материалов на основе ПГБ и лигноцеллюлозного сырья. Были изучены физико-механические и эксплуатационные свойства композитных материалов с различным соотношением компонентов, в результате которых был определен рациональный состав композитного материала на основе ПГБ и целлолигнина.

В пятой главе даны рекомендации к промышленному использованию результатов исследований процесса гидролиза древесного сырья. Предложено использовать композитный материал на основе полигидроксibuтирата и целлолигнина в производстве биоконтейнеров для технологий выращивания растений с закрытой корневой системой, что позволит в будущем удовлетворять потребности рынка в посадочном материале с закрытой корневой системой. Представлены результаты по определению показателя текучести расплава композитов, влияния пигментов на композитный материал, адгезионные свойства покрытий композитных материалов.

На основании результатов исследований было определено, что содержание целлолигнина в композитном материале 40 мас.% является рациональным. Разработана технология производства контейнера на разработанном композитном составе. Определены вязкость и влажность ксантана. Рекомендовано использование данного биополимера в косметической промышленности. Экономическими расчетами подтверждена

эффективность производства ПГБ, ксантана и биоразлагаемого контейнера на основе ПГБ и целлолигнина.

В заключении диссертационной работы сформулированы основные выводы по итогам теоретических и экспериментальных исследований. Выводы полностью соответствуют поставленным задачам, подтверждают целесообразность комплексного подхода к разработке безотходной технологии получения биополимеров и отражают достигнутые соискателем результаты по решению проблемы высокой стоимости биоразлагаемых композитов.

В приложениях к диссертационной работе представлены протокол испытаний, патент, диплом конкурса научных работ «ТехноСтарт» и акт внедрения.

Степень разработанности темы исследования

Вопросами гидролизной переработки древесного и сельскохозяйственного сырья, а также процессами получения биополимеров и композитов на их основе занимаются как отечественные, так и зарубежные ученые. Однако использование гидролизатов, полученных кислотным гидролизом, для применения в качестве питательных сред в получении биополимеров, а также использование целлолигнина, образовавшегося в результате гидролиза в качестве наполнителя в композитных материалах, остается все еще недостаточно изученным и требует более обширного изучения. Данное направление является относительно новым для российских ученых и имеет широкие перспективы. Исследования Илаловой Г.Ф. несомненно служат, с одной стороны, развитием ранее выполненных исследований, с другой стороны – являются основой для продолжения широкого спектра теоретических и экспериментальных исследований процессов управляемого структурообразования биополимеров на основе различных видов древесного сырья и продуктов гидролиза. В связи с чем,

диссертационная работа вносит определенный вклад в развитие технических областей науки.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Илалова Г.Ф. выносит на защиту научно-обоснованные технологические решения в области получения биополимеров на основе отходов древесного сырья и создание на их основе биокompозитов, которые обладают научной новизной и в полной мере отражают решение задач диссертационной работы.

Разработано математическое описание процесса гидролиза древесины, отличающееся учетом процессов распада полисахаридов древесины и разложения образовавшихся моносахаридов в побочные продукты, для которых впервые получены константы скорости химической реакции для температур 160, 170 и 180 °С.

Диссертантом разработана технология получения питательной среды для культивирования микроорганизмов, накапливающих полимеры, отличающаяся от аналогов тем, что позволяет снизить стоимость питательной среды до 32 % в связи использованием для ее получения отходов деревообрабатывающих производств, подвергшихся двухступенчатому гидролизу сернистой кислотой при температуре 170 °С, продолжительности первой ступени 20 мин, второй – 60 мин, гидромодуле 1:10, концентрации сернистой кислоты 4 мас.% с последующей очисткой и нейтрализацией гидролизата слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 в две ступени и активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень.

Диссертантом также разработана технология получения биокompозита на основе ПГБ, полученного культивированием микроорганизмов на питательной среде из гидролизата и целлолигнина, полученных в процессе гидролиза отходов деревообрабатывающих производств.

Степень обоснованности, достоверности и апробации результатов

Научные положения, выводы и практические рекомендации, сформулированные в диссертации Илаловой Г.Ф. обоснованы, так как базируются на фундаментальных теоретических положениях массопереноса в капиллярно-пористых телах, значительном экспериментальном материале, полученном с использованием современного оборудования, методов математического моделирования. Соискатель использовала различные методы исследований, в том числе физико-химические, при этом полученные результаты вполне согласуются с результатами исследований других авторов в данной научной области. Положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными и наглядно представлены в приведенных таблицах и рисунках.

Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается требуемым уровнем сопоставимости с результатами других исследователей, применением современных средств научных исследований; удовлетворительной сходимостью результатов теоретических расчетов с данными, полученными экспериментальным путем.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 18 публикациях, из них 6 статей в рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК, 6 статей, индексируемых в системе Scopus, 1 патент на изобретение. Результаты диссертационной работы апробированы на всероссийских и международных научно-практических конференциях.

Теоретическая и практическая значимость работы

В результате проведенных исследований разработана технология получения ксанта и ПГБ на основе гидролизата, полученных из отходов деревообрабатывающих производств. Также разработан композитный состав из полученных ПГБ и целлолигнина с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Разработана математическая модель

процесса гидролиза древесного сырья сернистой кислотой, которая позволяет определить влияние режимных параметров на выход редуцирующих веществ. Результаты теоретических и экспериментальных исследований имеют большую научную значимость в области применения продуктов гидролизной переработки древесного сырья.

Разработанные соискателем рекомендации по получению ксантана и ПГБ из отходов деревообрабатывающих производств позволят сократить стоимость производства биополимеров и продуктов на их основе. Биокompозит на основе ПГБ и целлолигнина позволит снизить как экологическую, так и экономическую нагрузку за счет разработки биоразлагаемых контейнеров, применимых для выращивания растений с закрытой корневой системой.

Соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа и автореферат соответствуют паспорту научной специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины: п. 2. «Химия, физико-химия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки»; п. 3. «Теория и методы воздействия техники и технологий на лесную среду в процессе лесовыращивания, заготовки и переработки древесного сырья»; п. 4. «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, деревообрабатывающем, целлюлознобумажном, лесопильном, лесохимическом и сопутствующих им производствах».

Вопросы и замечания по диссертационной работе

По диссертационной работе Илаловой Г. Ф. имеются замечания и вопросы, требующие пояснений.

1. Диссертация смотрелась бы более правильно структурированной, если бы текст в начале главы III (с.69) и главы V (с.113-114) перенести в главу I, где рассматриваются вопросы получения биополимеров из растительного сырья и имеющиеся проблемы. Подразделы 5.1.1, 5.1.2, 5.1.3 и раздел 5.2, в которых приводится описание выполненных экспериментов, следовало бы привести в главе IV. Но, возможно, учитывая прикладную направленность этих экспериментов, соискатель приняла решение о размещении их именно в V главе.

2. На с. 35-35 диссертации приводится обзор исследований в области плазменной обработки древесных и древесно-полимерных композитов. При этом, судя по тексту диссертации, в дальнейшем нигде эта технология Илаловой Г.Ф. не использовалась.

3. Во второй главе диссертации (с.47-48) для описания процессов пропитки древесных частиц при гидролизе приведены математические зависимости, но отсутствуют пояснения к используемым обозначениям, что несколько затрудняет понимание этих зависимостей.

4. Заключение об адекватности используемых для описания кинетики процесса гидролиза древесного сырья математических моделей (с.59) следовало бы заменить на вывод о сходимости теоретических и экспериментальных данных. Справедливо отметить, что сходимость теоретических и экспериментальных результатов вполне удовлетворительная для данной области исследований. Для проверки адекватности следовало бы использовать метод дисперсионного анализа и критерий Фишера, либо критерий множественной детерминации R^2 .

5. Не вполне понятно, на основании чего сделан вывод (с. 125) о возможности использования полученного ксантана в косметической промышленности.

6. В пятой главе не вполне корректно сравнивать себестоимость получения биополимеров и продуктов на их основе с рыночной ценой импортных аналогов.

7. В приложении к диссертации следовало бы привести протоколы лабораторных опытов и результаты статистической обработки полученных результатов.

8. Имеются замечания по наличию незначительных опечаток в тексте диссертации, таких как: на с. 9 вместо «моносахаридов» должно быть «полисахаридов» (так как в выводе 2 на с.130); на с. 11 в п. 3 положений, выносимых на защиту, опечатка в слове гидролизат; на с. 49 вместо 5,3 масс. % содержания гемицеллюлоз в древесине лиственницы должно быть написано 28,6 %; с. 56 первая строка – опечатка в слове фильтровали; с.66 вторая строка – опечатка в слове компонентов; с. 115 – опечатка в слове «экструзионной».

Заключение

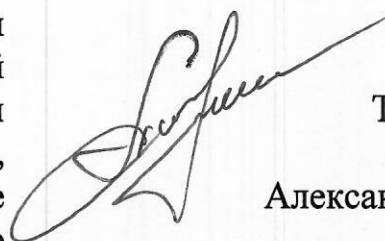
Указанные выше замечания не влияют на общее впечатление о работе и ценность основных положений и выводов, приведенных в диссертации.

Диссертационная работа Илаловой Гузель Фандасовны является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой обладают научной новизной, имеют теоретическое и прикладное значение; в ней изложено новое научно-обоснованное решение задач по получению биополимеров на питательных средах на основе гидролизатов древесных отходов и продуктов на их основе, что способствует снижению их стоимости, внося существенный вклад в экономику и развитие отечественной деревоперерабатывающей промышленности.

Диссертационная работа соответствует требованиям ВАК, предъявляемые к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук. Автореферат по структуре и по изложению полученных результатов соответствует диссертации. Выводы соответствуют полученным результатам.

Считаю, что диссертационная работа Илаловой Гузель Фандасовны на тему «Технология переработки древесных отходов в биополимеры и продукты на их основе» соответствует критериям, которым должна отвечать диссертация на соискание ученой степени кандидата наук, изложенным в п. 9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в текущей редакции), а её автор 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 (05.23.05 – Строительные материалы и изделия), доцент, заведующий кафедрой лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Костромской государственный университет»



Титунин
Андрей
Александрович

«19» ноября 2024 г.

Адрес: 156005, г. Кострома, ул. Дзержинского, д. 17/11,
ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет»
Тел. +7(4942) 63-49-00 (доб. 8320)
Моб. +7 (910) 804-55-75
E-mail: a_titulin@kosgos.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»:
<https://kosgos.ru/>



Подпись руки Титунин
заверяю
Начальник канцелярии
Н.В. Кузнецова НВ

19.11.2024

Вход. № 05-8237
«29» 11 2024 г.
подпись СФ