

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Дудкина Дениса Владимировича «Основы теории и технологии
механохимической переработки древесных отходов и торфа в препараты
гуминовой природы», представленной на соискание ученой степени доктора
технических наук по специальности 05.21.03. «Технология оборудования
химической переработки биомассы дерева; химия древесины»

Актуальность темы

Создание современных эффективных технологий комплексной переработки природного полимерного сырья основывается на изучении фундаментального цикла «состав-структура-функциональная природасвойства». При этом, сложность проведения исследований связана с особенностями капиллярно-пористой и аморфно-кристаллической структур биообъектов, многокомпонентностью химического состава, полифункциональностью биополимеров.

Таким образом, при рассмотрении растительных объектов исходят из характеристики закономерностей биосинтеза основных биополимеров (лигнин, лигноподобные соединения, целлюлоза, гемицеллюлозы), их термодинамического состояния, самоорганизации и взаимодействия на нано-, микро- и макроуровне при образовании природных полимерных лигноуглеводных матриц, как нанокомпозита.

Следовательно, повышение термодинамической неравновесности в исследуемых природных матрицах, связанное с использованием активационного направленного химического (селективные растворители, окислители, ферменты) и физического (взрывной автогидролиз, сверхкритическое флюидное состояние, механоактивация) воздействий на структуру и свойства биополимеров приводят к повышению реакционной способности материала и открывает новые возможности для создания принципиально новых природоподобных технологий их переработки.

Исследованию данных актуальных и важных в научном плане вопросов и посвящена диссертационная работа Дудкина Д.В., целью которой являлась разработка теоретических основ технологий трансформации компонентов вторичного растительного сырья на примере древесных отходов и торфа в гуминовые вещества при механохимическом воздействии, оценка их биологической активности и возможности применения в сельском хозяйстве и промышленности.

Степень обоснованности проблемы

Обоснованность исследований в рамках диссертационной работы определяется наличием результатов отечественных и зарубежных исследований

по изучению функциональной природы, структуры и механизмам образования гуминовых веществ в природных условиях, характеристике физико-химических свойств компонентов лигноуглеводной матрицы древесины. Вместе с тем, целый ряд вопросов связанных с механизмом направленного химического синтеза гуминовых веществ, механохимической активации и влияние данных процессов на химические превращения, структурную организацию биополимеров и их самоорганизацию при образовании гуминовых веществ не исследованы. Данные вопросы и являлись основными направлениями исследований в диссертационной работе, что соответствует приоритетным задачам развития научно-технологического потенциала России.

Научная новизна

Автором впервые изучены химические превращения основных компонентов древесины и верхового торфа в гуминовые вещества в процессе гидродинамического кавитационного воздействия в водно-щелочной среде.

Показано, что фундаментальной причиной образования гуминовых веществ является свободно-радикальная конденсация продуктов гидролитической деструкции лигнина в водно-щелочной среде под действием радикального механоинициирования. В качестве источника свободных радикалов в системе рассматривается сонолиз водных сред под действием кавитации с образованием значительного количества перекиси водорода и активных форм кислорода. Другим источником свободных радикалов является механокреннинг целлюлозы, протекающий с гемолитическим разрывом связи. В процессе конденсации лигнина происходит формирование ядровой части и периферической части молекул гуминовых кислот, построенных преимущественно из углеводных фрагментов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в раскрытии основных механизмов химических превращений лигносодержащих природных объектов в процессе механохимических воздействий с получением гуминовых веществ и создании научных основ природоприродных технологий переработки древесных отходов и торфа в востребованные продукты.

Практическая значимость. Разработаны технологические решения и экспериментальные установки для реализации механохимических способов гумификации древесных отходов и торфа; разработана техническая документация. По предложенной технологии произведена опытная партия гуминовых удобрений, выполнены полевые испытания их биологической активности, выявлена их высокая эффективность для вегетативного размножения посадочного материала в садовых питомниках, а также как реагента химической мелиорации целинных дерново-подзолистых почв. Техническая новизна разработанных способов подтверждена патентами РФ.

Степень достоверности и апробация результатов исследований
обеспечена междисциплинарным подходом, использованием современных полевых и физико-химических методов анализа, комплексным анализом и обобщением предшествующих научных разработок и полученных экспериментальных результатов на основе фундаментальных положений химии растительного сырья. Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и отечественных конференциях, опубликованы в 34 научных работах, из них 17 статей в журналах перечня ВАК, 10 из базы цитирования Web of Science и Scopus, защищены 3 патентами РФ.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Основные результаты и положения диссертационной работы Дудкина Д.В. соответствуют п.4 паспорта специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Общая характеристика диссертации

Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 419 наименований; изложена в двух томах на 424 стр. и включает 171 таблицу, 108 рисунков и 5 приложений.

Во введении обоснована важность и актуальность исследований по разработке теоретических основ малоотходной технологии механохимической переработки отходов лесопиления и торфа в гуминовые вещества и на их основе эффективных препаратов для сельского хозяйства и промышленности. Дана оценка степени разработанности проблемы, обозначены основные научные труды являющиеся теоретической и методологической основой диссертации. Сформулированы цель и задачи исследования.

Вместе с тем, нельзя согласиться с мнением автора об отсутствии изучения химической природы превращений основных компонентов (лигнин, гемицеллюлозы, целлюлоза) клеточной стенки растительных объектов при механохимических воздействиях. Например, работы: Casale, 1979; Prut, 2001; E.M. Podgorbunskikh et al. – Molecules. 2020. Vol. 25. N4. Pp. 995; А.Л. Бычков и др. – Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 49; A.L. Bychkov et al. – Biomass and Bioenergy. 2012. Vol. 47. Pp. 260; А.Л. Бычков. - дис. ...док. хим. наук. 2020. Новосибирск; G.B. Abdikerimova. – Technology. 2018. Vol. 96. N15. Pp. 4783; E.M. Подгорбунская и др. – Доклады академии наук. 2017. Т. 473. №2. С. 481.

В обзоре литературы (глава 1) дана классификация и характеристика химической природы, структуры, биологической активности гуминовых веществ. В развитии проанализированы гипотетические модели образования гуминовых веществ при окислительной трансформации растительного материала, полимеризации низкомолекулярных соединений по свободно-радикальному механизму, клеточного автолиза; рассмотрены вопросы

химического получения гуминовых веществ с применением методов механоактивации в рамках трибохимического оформления процесса и сонолиза.

На основе анализа литературных данных показало, что окислительный аммонолиз в условиях механохимического воздействия приводит к механическому разрушению растительного материала, целлюлоза сохраняет свою полимерную структуру, гемицеллюлозы гидролитически деструктируются, делигнификация не происходит. Все компоненты клеточной стенки окисляются, лигнин конденсируется. Все это приводит к образованию гуминовых веществ. Дана характеристика растительного сырья на территории ХМАО-Югры пригодного для химического производства гуминовых веществ (отходы лесопиления, торф).

Результаты анализа литературных данных положены в основу формирования задач экспериментальных исследований диссертационной работы.

В экспериментальной части (глава 2) приведены характеристика исходного сырья (кора, древесина сосны, торф), оборудования для механохимической активации (вибромельница, роторно-дисперсионный кавитатор), методики обработки растительного сырья, а также методы химического анализа продуктов обработки и оценки их биологической активности и агрохимических свойств.

Глава 3 посвящена исследованию механизма механохимической гумификации древесных отходов и торфа и факторам, определяющим глубину и направление превращений основных компонентов лигноуглеводной матрицы. На основании полученных экспериментальных данных автором сформулирована гипотеза основных стадий трансформации компонентов растительного сырья в гуминовые вещества, основными положениями которой являются одновременное протекание сопряженных реакций гидролиза, окисления и конденсации. Гидролиз и окислительная конденсация (свободно-радикальный механизм) лигнина при трибохимическом воздействии в водно-щелочной среде приводят к формированию ядровой части молекул гуминовых кислот. Продукты окислительной деструкции полиоз и лигноуглеводный комплекс формирует периферийную часть макромолекул гуминовых кислот. Битуминозные вещества, в силу специфики своей химической природы, включаются в превращения, схожие с превращениями лигнина. Интенсивность гумификации обусловлена силой основания, гидромодулем процесса, интенсивностью механохимического воздействия влияющего на скорость образования свободнорадикальных состояний вследствие сонолиза воды и механокренинга полимеров.

В целом, можно согласиться с авторской трактовкой схемы химических превращений. Хотя имеется и целый ряд замечаний. Так, совершенно не

понятно почему автор использует схему реакций приведенную для лигнина лиственной древесины (сирингильные структуры) (см. рис. 1.28 стр.75) для описания лигнинных (гваяцильных) компонентов хвойных (сосна) пород (рис.3.2, 3.26, 3.45, 3.63 и т.д.). Отмечается и целый ряд ошибок в оформлении схем реакций (например, рис. 3.3 стр. 136) и рисунков (рис. 3.1, 3.6, 3.8 и т.д.), многократном повторении одних и тех же схем.

Кинетическое описание процесса гумификации автор коррелирует с динамикой механохимической генерации свободнорадикальных состояний, возникающих за счет рождения элементарного кавитационного пузырька и за счет механокрекинга полимеров в момент схлопывания кавитационной полости, т.е. скорость гумификации определяется суммарной скоростью образования всех радикалов в системе, сам процесс лежит в кинетической области и может характеризоваться значениями эффективных кинетических параметров. На мой взгляд, это утверждение является дискуссионным. Прежде всего надо отметить, что мы имеем дело с гетерогенной системой раствор – растительное сырье. Кинетически рассматриваемые автором реакции лежат в гомогенной фазе раствора. При этом, концентрация компонентов растительного сырья (лигнин, полисахариды) определяется глубиной гидролитических процессов и скоростью их диффузии в реакционную среду. Поэтому процесс гумификации реализуется по смешанному диффузионно-кинетическому механизму и лимитирующей стадией является переход продуктов деструкции капиллярно-пористой структуры растительной биомассы в водную среду и доступность их для взаимодействий в твердой фазе. А учитывая многостадийность суммарного процесса вероятно предпочтительней было бы использовать подход полихронной кинетики.

Главы 4 и 5 посвящены рассмотрению технологических решений получения гуминовых веществ из любого вида торфа и коры сосны, созданию унифицированных экономически целесообразных и экологически безопасных производств жидких гуминовых удобрений. Автором разработаны технологические схемы процесса, создана и апробирована опытно-промышленная установка по производству гуминовых удобрений, получены товарные продукты и оценена их биологическая активность, агромелиоративный эффект для подзолистых почв. Выполнено технико-экологическое обоснование разработки. Технология производства жидких гуминовых удобрений внедрена в производство.

Суммируя все вышеизложенное, можно сделать следующее **заключение**.

Диссертация Дудкина Дениса Владимировича «Основы теории и технологии механохимической переработки древесных отходов и торфа в препараты гуминовой природы» является законченной научной работой в

которой разработаны теоретические основы и создана ресурсосберегающая, экономически эффективная, экологически безопасная технология безотходной механохимической переработки вторичного растительного сырья в высокоэффективные жидкие гуминовые удобрения и добавки к ячеистым бетонам и соответствует критериям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней» Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 N 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а её автор заслуживает присуждения искомой степени.

Официальный оппонент,
доктор химических наук (шифр специальности 05.21.03 - «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева, химия древесины», 02.00.04. – «Физическая химия»), профессор, заслуженный деятель науки РФ, член Научного Совета РАН по АХ, действительный член международной академии лесных наук, профессор кафедры теоретической и прикладной химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова».

адрес: 163002, Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17

тел.: 8(8182) 21 61 62

e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

15.02.2021

Боголицын Константин Григорьевич



Подпись Боголицына К.Г.
ученый секретарь ученого совета САФУ
Хали Е.Б. Раменская
5 февраля 2021