

Отзыв

**официального оппонента на диссертацию Дудкина Дениса Владимировича
на тему: «Основы теории и технологии механохимической переработки
древесных отходов и торфа в препараты гуминовой природы»,
представленную на соискание учёной степени доктора технических наук
по специальности 05.21.03 – «Технология и оборудование химической
переработки биомассы дерева; химия древесины»**

Актуальность темы

Основная задача переработки природных ресурсов состоит в рациональном и комплексном их использовании с одновременным снижением антропогенного воздействия на окружающую среду. Территории Западной Сибири потенциально пригодны для земледелия, однако почвы требуют внесения органических удобрений и химической мелиорации. Таёжная часть Западной Сибири, ХМАО-Югра, обладает большими запасами древесины и хорошо развитым лесопромышленным комплексом. В связи с высокой заболоченностью территорий Ханты-Мансийского округа древостои имеют низкий процент деловой древесины. Отходы низкосортной древесины частично можно перерабатывать в пеллеты, древесно-стружечные плиты и т.д., а коросодержащие отходы – в гуминовые вещества. На заболоченных территориях Ханты-Мансийского округа сосредоточены торфяники, которые содержат незначительные количества гуминовых веществ и не могут использоваться как плодородная почва или удобрения, но применимы в качестве сырья для производства гуминовых веществ. В связи с наличием возобновляемых ресурсов – торфов, отходов лесопиления, в том числе и коры, разработка ресурсосберегающей и природоподобной технологии переработки растительного сырья в гуминовые вещества является актуальной. Такая технология позволит повысить уровень отечественного сельского хозяйства, вовлечь в технологию переработки сложноутилизируемые отходы деревопереработки в виде коры сосны.

Таким образом, тема диссертации Дудкина Д.В. направлена на решение важной научно-технической проблемы технологичной трансформации древесных отходов и торфа в гуминовые вещества с высокой биологической активностью путём механохимического воздействия. В ходе решения этой проблемы автор выдвинул и подтвердил гипотезу об основных стадиях трансформации древесных отходов и торфа в гуминовые вещества при механохимическом воздействии в водно-щелочных средах, которая позволила оценить количественно факторы, определяющие выход и качество гуминовых веществ.

Степень обоснованности научных положений, рекомендаций и выводов, сформулированных в диссертации

Научные положения и рекомендации, изложенные в диссертации, обоснованы исчерпывающим анализом литературных источников (библиография содержит 419 наименований), объемом практических и теоретических работ. В работе согласованы теоретические выводы и практические результаты.

Значимость для науки данной работы состоит в развитии теоретических основ ресурсосберегающей комплексной переработки древесных отходов и торфа с получением жидких биологически активных гуминовых веществ установленной химической природы. В диссертации развиты теоретические представления об основных стадиях механохимической трансформации компонентов растительного сырья в гуминовые вещества.

Значимость для практики заключается в возможности получения гуминовых веществ из древесных отходов и торфа под механохимическим воздействием в условиях водно-щелочных сред. Особенно важна возможность переработки трудно-утилизируемых отходов коры. Разработаны рекомендации по повышению плодородия подзолистых почв в условиях средней тайги путем химической мелиорации и применении жидких гуминовых веществ. Предложена универсальная технологическая схема промышленной установки механохимической переработки торфа и древесных отходов в препараты гуминовой природы.

Обоснованными и необходимыми являются исследования соответствия биологической активности полученных автором гуминовых веществ по качественным и количественным критериям биологической активности гуминовым кислотам природного происхождения. Промышленная апробация разработанной технологии получения гуминовых удобрений подтверждает адекватность предлагаемых решений.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность и обоснованность результатов и выводов по диссертации базируется на глубокой теоретической проработке первоисточников по теме и объективного выбора направления исследования, набором полевых и физико-химических исследований, на применении современных методов, методик, поверенных приборов и оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет», ФГБУ «Станция агрохимической службы «Томская», Филиал ФГБУ «ЦЛАТИ по УФО» по Ханты-Мансийскому автономному округу – Югре. Большой экспериментальный материал, полученный на современном сертифицированном оборудовании с обработкой массивов данных с помощью методов математической статистики, явился объективным фактором обоснованности и надежности результатов.

Научной новизной обладают:

- теоретические основы ресурсосберегающей комплексной переработки древесных отходов и торфа, позволяющие получать жидкие гуминовые вещества, обладающие биологической активностью;

- химические превращения основных компонентов древесины и верхового торфа в процессе гидродинамического кавитационного воздействия в водно-щелочных средах с основным вкладом в формирование каркасной и периферических частей молекул гуминовых кислот лигнина и целлюлозы;

- закономерности условий процесса механохимического воздействия на практический выход гуминовых кислот из древесных отходов лесопиления и торфа с полной конверсией их в гуминовые вещества;

- факт получения при совместной механохимической переработке коры сосны и верховых сфагновых видов торфа гуминовых веществ с биологически активными свойствами;

- гипотеза основных стадий трансформации компонентов древесных отходов и торфа в гуминовые вещества при механохимическом воздействии в водно-щелочных средах;

- эффективность применения полученных гуминовых веществ в качестве стимуляторов корнеобразования.

Научные положения, представленные в работе, а также выводы подтверждаются тремя патентами РФ. Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на конференциях различных уровней.

Личный вклад соискателя в разработку научной проблемы

Соискатель занимается технологиями переработки растительного сырья в гуминовые вещества более 10 лет, об этом свидетельствуют его научные труды, совокупность которых логично выстраивается в единое направление исследований, которое полностью соответствует теме диссертации. Практически во всех опубликованных работах соискатель находится на первой позиции в списке авторов.

Автор работы предложил новый подход к гумификации растительного сырья и материалов. Этот подход лёг в основу трех запатентованных способов получения гуминовых кислот из растительного сырья и торфа. В списке трудов у соискателя десять статей журналах, индексируемых в международных базах цитирования. Проанализировав полученные экспериментальные данные, автор апробировал разработанные технологии получения высокоэффективных жидких гуминовых удобрений в производственных условиях ООО «ХимТехнологии» (г. Ханты-Мансийск).

Оценка содержания диссертации

Диссертация Дудкина Д.В. включает введение, семь глав, выводы и список цитируемой литературы из 419 наименований. Работа изложена в двух

томах на 424 страницах, включает 171 таблицу, 108 рисунков и пять приложений.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, степень разработанности проблемы, сформулированы цель и задачи исследований, даны характеристики объекта и предмета исследований, научная новизна работы и её практическая и теоретическая значимость, основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов диссертационных исследований.

В литературном обзоре (**в первом разделе**) рассмотрены вопросы терминологии и классификации гуминовых веществ, процессы гумификации. Показано, что интерес к гумусовым кислотам был проявлен еще в восемнадцатом веке. Из предложенной автором классификации (гуминовые кислоты, фульвокислоты, «гиматомелановые» кислоты и гумин) показано, что наиболее изученным компонентом являются гуминовые кислоты. В связи с этим реакция получения гуминовых кислот была выбрана в качестве модельной для изучения селективности и конверсии при их синтезе.

В подразделе 1.1.2 рассмотрены вопросы биологической активности гуминовых веществ. Показано, что при разработке научных основ производства гуминовых веществ с высокими потребительскими свойствами необходимо учитывать размер получаемых гетерополимеров и их химический состав.

Подраздел 1.1.3 посвящен строению гуминовых веществ. Выявлено, что представления о строении гуминовых веществ развиваются параллельно с совершенствованием физико-химических методов анализа. На настоящий момент установлено, что гуминовые вещества реализуют свои биологические свойства через коллоидное состояние их растворов. В связи с этим наиболее предпочтительной формой получения биологически активных гуминовых веществ является форма в виде коллоидных растворов.

В подразделе 1.1.4 рассмотрены четыре гипотезы образования гуминовых веществ в естественных условиях. Автор подчеркивает, что существующие гипотезы взаимно дополняют друг друга в различных экологических ситуациях. По мнению автора, гипотеза образования гуминовых веществ в результате трансформации растительного материала на современном этапе научного развития находит наибольшее подтверждение.

С учетом выдвинутых гипотез в подразделе 1.1.5 и 1.1.6 изложены известные технологии химических и механохимических вариантов получения гуминовых веществ.

На примере окислительных превращений лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз при щелочных варках древесины рассмотрены основные химические реакции, протекающие с компонентами растительного сырья и продуктами их деструкции (подраздел 1.2).

В заключение литературного обзора представлены характеристики растительного сырья, отходов деревопереработки и торфов Ханты-Мансийского автономного округа для производства гуминовых веществ.

Глава 2. (экспериментальная часть) содержит характеристики исходного сырья и реагентов, описание аппаратов для механической и кавитационной обработки, методики обработки древесных отходов и торфа, анализов продуктов химической и механохимической обработки древесины и торфа. Методик оценки биологической активности и агрохимических свойств продуктов гумификации.

Глава 3. В главе представлены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния технологических условий на выход и состав гуминовых веществ. Установлено, что гидродинамическое кавитационное воздействие в водно-щелочной среде генерирует пероксид водорода в концентрациях, достаточных для окислительной гидролитической трансформации растительного сырья в растворы гуминовых веществ. Изучены следующие факторы процесса: гранулометрический состав сырья, давление над потоком жидкости при кавитации, гидромодуль, продолжительность обработки, концентрации щелочных реагентов, химический состав и оптимальное соотношение смеси сырья.

Рассмотрены особенности молекулярного строения гуминовых кислот при получении их механохимическим способом. Гидродинамическое кавитационное воздействие приводит к деструкции полимерных молекул разной природы (лигнина, целлюлозы, гемицеллюлоз), образующиеся продукты деструкции являются строительным материалом для синтеза молекул гуминовых кислот. При трибохимическом ведении окислительного аммонолиза значительная часть лигноуглеводных связей сохраняется, а лигнин-лигнинные связи частично трансформируются в арил-ариловые и алкил-ариловые, углеродуглеродные. Таким образом, происходит образование каркасной части гуминовой кислоты. Из сохранившихся углеводов с лигноуглеводными связями α -О-4 образуется периферическая часть гуминовой кислоты. В щелочной среде одновременно протекает щелочной гидролиз углеводной части и щелочная окислительная конденсация лигнина с образованием полимеров нерегулярного строения, природа которых идентична строению гуминовых кислот.

Глава 4. Включает вопросы механохимической технологии производства гуминовых веществ из коры сосны обыкновенной и переработки торфа в жидкое гуминовое удобрение.

В **пятой** главе приведены расчеты по экономической эффективности механохимической технологии получения гуминовых веществ.

В **шестой** главе изучена биологическая активность гуминовых веществ. Выявлено, что биологическая активность гуминовых кислот обусловлена ауксиноподобным влиянием удобрений на развитие фитомассы растений.

Агромелиоративный эффект выражен заменой процесса оподзоливания почвы на процесс гумусообразования.

В **седьмой** главе рассмотрены вопросы применимости гуминовых кислот в производстве строительных материалов. Установлено, что введение гумусовых кислот в структуру бетона, позволяет облегчить изделие на 10 % без изменения прочностных характеристик.

Заключение и выводы автор выделил в отдельные разделы. Более полно о результатах работы с пояснениями изложено в заключении, а кратко с цифрами – в выводах.

Соответствие диссертации и автореферата требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней

Основные положения диссертации изложены в 34 публикациях, 10 публикаций представлены в журналах, входящих в международные базы цитирования «Web of Science», «Scopus», и семь статей в журналах из списка ВАК РФ, рекомендованных по специальности 05.21.03. Получено три патента РФ. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных научно-технических конференциях.

Автореферат и диссертация полностью соответствуют требованиям Положения о порядке присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Вопросы по работе

При оценке работы возникли следующие вопросы:

1. В работе установлено, что при кавитационной обработке в водно-щелочных растворах происходит образование пероксида водорода (рис. 3.4, стр. 137) и повышение температуры реакционной смеси (рис. 3.5. стр. 137). При повышении температуры скорость разложения пероксида водорода увеличивается. Учитывалось ли в работе температурное разложение пероксида водорода?

2. Среди факторов, влияющих на процесс получения гуминовых веществ, не рассмотрено влияние температуры, так как температура реакционной смеси поднимается за счет кавитационного воздействия. Можно ли спрогнозировать ход процесса при снижении и повышении температуры в зоне реакции?

3. Как влияет на процесс получения гуминовых веществ влажность, гидрофобность, смерзаемость и температура исходного растительного сырья и торфа?

4. В работе на стр. 97 (табл. 2.1) приведено значение содержания массовой доли лигнина в коре сосны. По литературным данным массовая доля лигнина в коре сосны варьируется от 27 до 50 % и зависит от способа определения. Ссылка на литературный источник 335 содержит пять методов определения массовой доли лигнина в древесине. Каким методом определяли

массовую долю лигнина в коре? Учитывалось ли при этом содержание золы и экстрактивных веществ в коре.

5. Почему при обработке торфа процессы конденсации лигнина представлены моделью листовенного лигнина (с преимущественным содержанием синрингилпропановых единиц), а не хвойного (рис. 3.2 стр. 135).

6. В таблице 3.12 (стр. 170) приведена массовая доля экстрактивных веществ. Какие это экстрактивные вещества: водорастворимые или вещества растворимые в органических растворителях?

7. В технологической схеме получения удобрения «Гумовит» предусмотрено использование жидкого аммиака с концентрацией 25 %. Температура процесса до 65 °С. Каким образом улавливается газообразный аммиак, если на выходе в качестве газообразного отхода имеется только водяной пар?

Замечания по работе

На рисунке 3.1 (стр. 134), 3.6 (стр. 138), 3.8 (стр. 140) подписи осей не читаются. Рисунки с ИК-спектрами (стр. 164, 165, 174, 175) размытые, нечеткие.

Ссылка на литературный источник 336 (стр. 97, 106, 107) при описании методов исследования относится к описанию патента.

Последовательность описания основного технологического процесса не соответствует схеме (рис. 14, стр. 31). Например, пропущен режим сушки сырья, а размол просушенного сырья поставлен после механохимической обработки продукта в роторном кавитационном аппарате, что нарушает технологическую последовательность.

Графики (рис. 2 а и б стр. 9 и 3.6. и 3.8 стр. 138, 140) построены по минимальному количеству точек (4 и 5), что допустимо для прямолинейной зависимости функции от фактора, но не достаточно для установления конфигураций и экстремумов на кривых.

В описании опытно-промышленной установки стр. 30 и на технологической схеме рис. 14 не описаны и не показаны устройства для улавливания пыли и от сушилок *C1* и *C2*; дробилок *ДМ*, а так же очистки стоков от периодической промывки оборудования, что не соответствует утверждению автора о безотходном производстве.

Технологическое оборудование опытно-промышленной установки не разработано, как поточная линия, нет технологических циклограмм машин и аппаратов и циклограммы работы всей установки, что ограничивает её применение в режиме установки периодического действия. Однако промежуточные накопители и бункеры необходимые для установки периодического действия в технологической схеме не предусмотрены.

Встречаются опечатки (стр. 41, 48, 101).

Недостатки, отмеченные по работе, не умаляют достоинств и ценности диссертационного исследования, подтверждающие достижение цели.

Заключение

В целом диссертация Дудкина Д.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой, на основании выполненных автором исследований, решена научно-техническая проблема повышения плодородия почв за счет применения жидких биологически активных гуминовых удобрений, полученных путем разработанной технологии механохимической активации древесных отходов, в том числе коры сосны, и торфа в водно-щелочных средах. Результаты работы являются решением проблемы, имеющей важное хозяйственное значение.

Диссертационная работа Дудкина Дениса Владимировича на тему: «Основы теории и технологии механохимической переработки древесных отходов и торфа в препараты гуминовой природы» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, ред. от 01.10.2018 г., а область исследований соответствует п. 4, 8, 19 паспорта специальности).

Автор работы Дудкин Денис Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 05.21.03 – «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

Официальный оппонент

доктор технических наук (специальность 05.21.03. «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины»), профессор, Заведующая кафедрой Технологии целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, ФГБОУ ВО Уральский государственный лесотехнический университет.

620100, Свердловская область,
г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д.37
тел. +7(343) 254-65-05
8-904-383-46-63
e-mail: Vurasko2010@yandex.ru

Вураско Алеся Валерьевна

« 5 » 03 2021 г.

Подпись Вураск (ФИО)

Ведущий
документовед

« 5 » марта 20

