



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГХ СО РАН)

Фаворского ул., д. 1А, Иркутск, Иркутская область, 664033

Телефон: (3952) 42 66 00, Факс: (3952) 42 65 00

e-mail: dir@igc.irk.ru; http://www.igc.irk.ru

ОКПО 03533702, ОГРН 1023801760564,

ИНН / КПП 3812011717 / 381201001

31.08.2022 № 15351-06-24/235
На _____ от _____
№ _____

Рецензия на диссертацию

Ученому секретарю
диссертационного совета
Д 212.249.07
в Сибирском государственном
университете науки и
технологий имени академика
М.Ф. Решетнева

д.т.н., проф. Исаевой Е.В.

660049, г. Красноярск, пр.
Мира, 82

E-mail:
dissovetsibgtu01@mail.ru

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Петруниной Елены Александровны

“Физико-химические свойства коры основных лесообразующих пород Сибири –
Larix sibirica L. и *Pinus sylvestris L.*”,

представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия
древесины.

1. Актуальность темы диссертации

Возрастающее промышленное использование древесины неизбежно обуславливает рост отходов ее переработки. Многотоннажным отходом деревообработки является кора. Находясь в отвалах, отходы окорки древесины наносят большой вред окружающей среде, связанный с захламливанием больших участков земли, отравлением воздуха и гидросферы продуктами горения свалок, токсичными соединениями, выделяющимися при разложении, экстрактивными веществами и т.п. Поэтому задача поиска способов (технологий) утилизации коры не теряет своей актуальности для лесоперерабатывающих регионов России и Сибири, в частности.

Кора деревьев является ценным возобновляемым биологическим ресурсом, несколько отличающимся по своей структуре и компонентному составу от основной древесины, вследствие чего при её переработке можно получать широкий спектр новых оригинальных продуктов. Для разработки новых технологий использования коры в производстве инновационной продукции требуются детальные знания физико-химических свойств этого весьма специфического растительного сырья, которые могут быть получены на современном уровне развития физико-химических методов анализа материалов. Потребность в знании этих свойств обусловлена возможным использованием коры, например, как наполнителя в теплоизоляционных строительных блоках, композиционных биотехнологических материалов, термические свойства которых имеют важнейшее значение. Малоизученным является пиролиз коры. Экспериментальные данные по базовым

термическим характеристикам коры основных хвойных пород Сибири крайне фрагментарны.

В последние годы отмечается повышение интереса к современным высокоинформативным аналитическим системам и методам термического анализа и пиролитической хромато-масс-спектрометрии, с помощью которых решаются самые разные задачи о физико-химических свойствах лигноцеллюлозных материалов, как основы для создания эффективных технологий их переработки.

Диссертационная работа Петруниной Елены Александровны выполнена в рамках Программы Фундаментальных Научных Исследований (ФНИ) СО РАН № 0359-2015-0001 «Инновационные продукты технического и пищевого назначения из коры лесообразующих пород Сибири». Номер проекта в ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0301; Приоритетное направление V.46 «Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии...», а также в рамках госзадания по базовому проекту ИЛ СО РАН «Ксилогенез основных лесообразующих пород Сибири: инвариантность и изменчивость метаболизма, физико-химических показателей и анатомического строения древесины в изменяющихся условиях (2017–2020 гг.). Направление фундаментальных исследований VI.52, № 0356-2017-0025; рег. № НИОКТР АААА-А17-117101970008-9.

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

Основные научные положения диссертации базируются на современных представлениях о структуре древесины и её основных компонентах, а также на современных достижениях физико-химических методов анализа применительно к исследованию сложных полимерных систем, к которым относится древесина.

В работе впервые охарактеризованы гигроскопические свойства коры сосны и лиственницы с помощью наиболее информативных моделей сорбции (Брунауэра-Эммета-Теллера, Гугенгейма-Андерсона-де Бура, Френкеля-Холси-Хилла, Цимма-Лундберга, теория объемного заполнения микропор), примененных к экспериментальным изотермам сорбции влаги корой. Полученные данные позволяют посмотреть на известные свойства субстрата с новых сторон и представлений.

Диссертанткой получены детализированные данные по неизотермической деструкции коры сосны и лиственницы, включающие профили потери массы, показатели скорости термического разложения, кинетическую характеристику термодеструкции (зависимость энергии активации от степени конверсии) и набор термодинамических параметров процесса – ΔH , ΔG , ΔS .

Предложен новый метод детальной визуализации процесса термического разложения коры (любого лигноцеллюлозного материала) и расчета «фракционности» потери массы при нагреве в ТГ-эксперименте по четвертой производной контура ДТГ. Аналогичный способ применен для дифференциации свойств коры (особенностей химического состава) по четвертой производной контуров ИКФС. Впервые представлен компонентный состав легколетучих соединений и продуктов флэш-пиролиза коры лиственницы и сосны.

3. Достоверность и новизна основных положений диссертации

Достоверность результатов экспериментов обеспечена многократным повторением опытов и статистической обработкой данных, а также использованием современных методов анализа и сертифицированного оборудования. Обоснованность научных положений и выводов подтверждена публикациями и положительной оценкой представленных результатов на конференциях. Положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными.

В работе Петруниной Елены Александровны для достижения целей исследования был использован комплекс методов и решены следующие задачи:

- термогравиметрия (ТГ/ДТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), включая исследование кинетики и определение термодинамических параметров термической деструкции коры на базе изоконверсионных методов;
 - разработка методов дифференциации лигноцеллюлозных материалов на примере коры (ритидома) лиственницы и сосны по данным ТГ/ДТГ, ДСК, аналитического пиролиза (Пи-ГХ/МС) и ИК-Фурье спектроскопии (ИКФС);
 - определение параметров гигроскопичности коры на базе изотерм сорбции с применением к ним различных моделей (уравнений);
 - определение компонентного состава летучих соединений коры по методу парофазного пробоотбора для газовой хроматографии (ГХ/МС);
 - определение компонентного состава продуктов флэш пиролиза коры;
 - применение реализованного комплексного анализа физико-химических свойств лигноцеллюлозных материалов на примере модифицированной коры (биосорбента) и одубины, получаемой после экстракции коры водно-аминоспиртовым экстрагентом.
- Использование комплекса указанных методов исследования обеспечивает достоверность полученных результатов и обоснованность выводов диссертационной работы.

Достоверность результатов подтверждена также статистической обработкой экспериментальных данных.

В работе представлена как научная новизна, так и показана практическая значимость выполненной работы в том, что результаты термического анализа коры, включая данные о легколетучих соединениях (весь перечень найденных параметров), являются базовыми для любых технологий, предполагающих термическую обработку коры как сырья, а результаты аналитического пиролиза коры указывают на возможность получения пиролитическим способом спектра новых продуктов с повышенной добавленной стоимостью.

4. Оценка содержания диссертации

Рецензируемая работа построена по традиционному принципу и состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Текст работы изложен на 153 страницах, иллюстрирован 36 рисунками и 18 таблицами. Список использованной литературы содержит 187 источников, из которых 100 работ на иностранном языке.

Глава 1 (литературный обзор диссертации, с.10-31) содержит аналитический обзор литературы по темам: Характеристика древесного сырья; Направления рационального использования древесных отходов; Физико-химические методы анализа древесного сырья, состоящая из 5 подразделов с подробным описанием физико-химических свойств и методов.

Глава 2 (методическая часть, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ с.32-43), в которой перечислены: Характеристика сырья для исследования; Исследование гигроскопических свойств; Изучение влияния типа экстрагента и его концентрации на выход экстрактивных веществ; Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия; Определение компонентного состава летучих соединений образцов коры; Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия определения компонентного состава продуктов пиролиза; Сканирующая электронная микроскопия и ИК-Фурье спектроскопия.

Глава 3 (Экспериментальная часть или Обсуждение полученных результатов, с.44-100) Изложено и обсуждается: Химический состав коры хвойных пород Сибири; Гигроскопические свойства коры лиственницы и сосны, с акцентом на Термодесорбцию

гигроскопической влаги коры лиственницы и сосны; обсуждается Экстракция коры хвойных водно-моноэтаноламиновой смесью; Компонентный состав летучих соединений коры лиственницы и сосны; Термический анализ древесного сырья (коры лиственницы и сосны); Компонентный состав продуктов пиролиза коры лиственницы и сосны; Физико-химические свойства коры хвойных пород: Физико-химические показатели биосорбента на основе коры лиственницы в сравнении с натуральным образцом; Физико-химические показатели коры лиственницы, проэкстрагированной водно-аминоспиртовыми экстрагентами и ИК-Фурье спектроскопия коры. Раздел завершается Выводами по Главе 3. Широкий спектр моделей и уравнений расчета, привлеченный диссертанткой для исследования процессов сорбции воды корой самых распространенных в Сибири хвойных пород позволил получить новые практически значимые данные по сорбционным свойствам коры этих видов древесины. Полученные кривые термодесорбции показывают, что гигроскопическая влага «фракционируется» по энергии связи с веществом коры и параметрам диффузии. Полученные количественные характеристики теплоты термодесорбции влаги и фракционность её испарения свидетельствуют о том, что при нагреве коры в интервале 110-120°C улетучиваются не только пары влаги, но и легколетучие органические вещества коры, что важно учитывать при изготовлении из этого вида отходов таких продуктов, как, например, пеллеты.

Весьма интересная и объемная информация получена диссертанткой при исследовании компонентного состава летучих соединений коры сосны и лиственницы, которая показывает существенные различия как в качественном, так и количественном отношении. Общий спектр идентифицированных соединений показывает, что в коре лиственницы и сосны спектр монотерпенов во многом близок для обеих пород, а в других классах – сесквитерпенов и кислородсодержащих соединений сосна более богаче и обширней по представленным соединениям. Для дитерпенов обнаружено их полное отсутствие у коры сосны и зафиксировано их присутствие хоть и в незначительном количестве в лиственнице. Известно, что свойства многих смесей веществ существенно меняются присутствием именно минорных компонентов.

Термогравиметрические исследования коры позволили говорить, «разложить по полочкам» процессы, протекающие с веществом коры при её термической обработке, определить тот индивидуальный интервал температур для каждой породы, при котором основным превращениям подвергаются те или иные компоненты субстрата. Показаны общие закономерности пиролиза лигноцеллюлозных субстратов, установлено как изменяются те или иные параметры термообработки и их влияние на изменение структуры образующегося угля. Автор, применяя различные методы ТГ/ДТГ, ДСК показал, что, применяя новые методы обработки экспериментальных данных, например, четвертую производную теплового потока по температуре в процессе ДСК, можно получить близкие к реальному представления о различии поведения образцов при их термическом разложении в окислительной среде, что в свою очередь позволяет прогнозировать направления использования и ожидаемые эффекты от применения тех или иных образцов в различных теплоизоляционных композициях.

Знание компонентного состава продуктов пиролиза коры при его пиролитической обработке представляет как теоретический, так и практический интерес, помогает найти пути использования пиролизных смесей как целиком, так и перспективы выделения индивидуальных продуктов неких новых структур и свойств. Несомненно, спектр образующихся продуктов весьма широк, некоторые из них уникальны по своему строению и свойствам и весьма востребованы, что требует поиска экономически целесообразных путей и методов их выделения. В этом плане полученные результаты позволяют определить круг проблем и наметить пути их решения.

В диссертации представлены два раздела, демонстрирующие возможности предлагаемого комплексного подхода к анализу физико-химических свойств лигноцеллюлозных материалов на примерах коры (модифицированной) – биосорбента,

отработанного биосорбента по извлечению тяжелых металлов из техногенных вод, а также одубины, получаемой после экстракции коры водно-аминоспиртовыми смесями. И здесь автор демонстрирует глубокое знание возможностей современных методов исследования применительно к изучаемому объекту, используя метод ИК-Фурье спектроскопии в виде четвертых производных ИК-спектров исследуемых образцов до и после той или иной обработки, например, селективной экстракции. Таким образом, диссертанткой найден еще один информационный канал извлечения данных по превращениям матрицы растительного материала в процессе различных обработок.

Общее заключение автора по выполненной работе приведено на страницах (с.97-100).

Общие выводы (с. 100-101) в виде 8 пунктов содержат обобщение результатов диссертации в целом. Общие выводы диссертационной работы Петруниной Елены Александровны представляются вполне обоснованными по представленным в предыдущей главе экспериментальным результатам.

В библиографическом списке, построенном по алфавиту, без нумерации источников и состоящем из 187 наименований, 100 ссылок на английском языке, и 87 работ на русском, из них монографий 22 (20 отечественных и 2 на английском языке), 150 статей, материалов конференций и сборников (53 и 97 соответственно), 1 патент РФ, 3 автореферата кандидатских и 1 – докторской диссертаций, 1 - докторская диссертация, 1 ссылка из Интернета, 2 ссылки на ГОСТ, 1 ссылка на Программу ФНИ СО РАН, 3 учебных пособия, 2 – справочные материалы и 1 материал из периодической печати - газеты. Спектр публикаций от 1964 г. до 2022 г.

Замечания

По содержанию и оформлению диссертационной работы Петруниной Елены Александровны возникли следующие вопросы и можно сделать замечания:

1. Несколько странным выглядит рассуждение автора о коррозии на стр.23. К чему это в данной работе?
2. На стр.74-75 диссертации говорится об областях использования продуктов пиролиза. По моему мнению, это маловероятно для реализации, поскольку технически и технологически это крайне трудно осуществимо.
3. Соответственно, вывод №4 носит чисто информативный и познавательный характер и не позволяет предложить продукты пиролиза коры для выделения конкретных индивидуальных соединений.
4. В таблице 3.17 продукты, выделенные *, приписываются как образовавшиеся из лигнина. При этом автор подчеркивает, что это только предположение. Изволю не согласиться с автором, поскольку сами структуры приводимых соединений больше тяготеют к производным углеводов.
5. На рис.А1 и А2 Приложения приведены хроматограммы летучих веществ натуральной коры лиственницы и сосны – Остаётся сожалеть, что не приведена хотя бы частичная идентификация приведенных пиков.

При общем высоком уровне оформления (дизайн диссертации производит хорошее впечатление) не удалось избежать досадных описок и опечаток (стр.5, 31, 46, 56, 58, 79, 88, 99, 104, стр.). Несколько неожиданным является формальное несовпадение количества выводов в автореферате и диссертации (8 и 7).

Публикации, автореферат

Основные научные и практические положения диссертации достаточно полно отражены в 11 публикациях, в том числе 2 статьях списка ВАК, 2 статьи в изданиях, входящих в базу данных Scopus, 7 статей в сборниках материалов международных, всероссийских научных и научно-практических конференций.

Аннотация, как по своей структуре, так и по сути изложения материала вполне адекватно соответствует содержанию диссертации и отвечает требованиям о порядке присвоения ученых степеней и званий.

Заключение

Представленная на рецензию диссертационная работа несомненно нова, актуальна и представляет интерес как с теоретической, так и практической точек зрения. По характеру представленного материала и использованных методов работа имеет несомненный методический характер. Автором показана не только возможность оценки в данном случае коры, как сырья для дальнейшей переработки, но и применение комплекса методов для достижения поставленной цели: так диссертантом показана возможность не только термической обработки образца растительного материала, но и происходящих при этом изменениях структуры пиролизуемого материала, что открывает новые возможности использования коры для производства теплоизолирующих композиций. В целом, диссертация представляет собой законченную работу, содержит значительное количество иллюстративного материала и таблиц, исчерпывающую библиографию по исследуемой проблеме. Оценивая рецензируемую работу в общем и целом, можно заключить, что она актуальна, соответствует современному уровню науки и техники, результаты ее достоверны. Очевиден большой личный вклад автора при постановке задач исследования, получении экспериментальных данных и разработке общих выводов. Отмеченные недостатки не снижают общей высокой оценки рецензируемой работы. Рецензируемая работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 - "Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины", а ее автор Петрунина Елена Александровна безусловно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент

Гоготов Алексей Федорович – доктор химических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, профессор; ведущий инженер лаборатории 26.2 ИГХ СО РАН
тел.: +79021775743, e-mail: alfgoga@mail.ru



31.08.2022