

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Петруниной Елены Александровны** «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРЫ ОСНОВНЫХ ЛЕСООБРАЗУЮЩИХ ПОРОД СИБИРИ – *LARIX SIBIRICA* L. и *PINUS SYLVESTRIS* L.», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины

1. Актуальность темы диссертационного исследования.

Многотоннажным отходом деревообработки является кора. Скопление больших объемов отходов окорки в короотвалах приводит к значительным негативным последствиям: наносится вред окружающей среде, обусловленный отравлением воздуха и гидросферы продуктами горения, токсичными соединениями, образующимися в результате биоразложения коры, экстрактивными веществами, поступающими в почву и грунтовые воды. Кроме того, короотвалы «изымают» значительные площади земельных участков, пригодных для более рационального использования.

Все это ставит актуальную задачу поиска способов (технологий) утилизации коры как возобновляемого растительного сырья с целью получения востребованных продуктов, значения которой отражено в Программе Фундаментальных Научных Исследований (ФНИ) СО РАН № 0359-2015-0001 «Инновационные продукты технического и пищевого назначения из коры лесобразующих 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...», и в рамках которой выполнено диссертационное исследование Петруниной Е.А.

Для эффективного развития современных тенденций в индустриальном использовании коры видов хвойных (создание технологий производства биотоплива, композиционных материалов, биоконверсии, пиролиза и т.п.)

требуются детальные знания физико-химических свойств коры как сырья. В настоящее время такие сведения о коре хвойных весьма фрагментарны. Поэтому исследование диссертанта, посвященное сравнительному анализу физико-химических свойств коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* L.) и сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) – основных пород, заготавливаемых в Сибири – с помощью комплекса современных физико-химических методов, таких как термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-Фурье спектроскопия, аналитический пиролиз, хромато-масс-спектрометрия является актуальной. Сформулированные задачи исследования адекватны цели работы.

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

Диссертантом выполнен значительный объем экспериментальных исследований коры с помощью сертифицированных аналитических систем ТГ/ДТГ, ДСК, ИКФС, ГХ/МС, Пи-ГХ/МС и СЭМ с программным обеспечением для обработки результатов анализов, что обеспечило, вместе со статистической обработкой данных, достоверность результатов. Публикации Петруниной Е.А. и представление работы на конференциях свидетельствуют о новизне и востребованности новых данных о физико-химических свойствах коры лиственницы и сосны. На их основе автором сформулированы заключение, обоснованные выводы и практическая значимость, отмечена область использования результатов исследования.

3. Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций.

Диссертационная работа Петруниной Е.А. содержит обширный новый и достоверный экспериментальный материал. На базе экспериментальных данных автором выполнены теоретические расчеты параметров термической конверсии коры: стадии термической деструкции и их температурные диапазоны, кинетические и термодинамические показатели термодеструкции, константы скорости превращений на отдельных стадиях при нагреве коры,

что в значительной степени компенсирует пробел знаний об этих характеристиках коры хвойных. Автором предложен новый метод визуализации детального хода термодеструкции коры по четвертой производной контура скорости потери массы (ДТГ) в термогравиметрическом тесте, а также «содержимого» ИК-Фурье спектра по четвертой производной контура ИК-спектра. С помощью системы аналитического пиролиза впервые охарактеризован компонентный состав пиролизатов коры лиственницы и сосны, установлен широкий спектр продуктов с повышенной добавленной стоимостью. Диссертантом проведен анализ гигроскопических свойств коры на базе изотерм сорбции и применения к ним адекватных моделей (уравнений) сорбции, позволивший получить ранее не описанные в литературе параметры сорбционных свойств коры по отношению к водяному пару, но практически значимые для индустриального использования коры.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Представленная работа соответствует паспорту научной специальности ВАК 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины (п. 1 – Химия и физикохимия основных компонентов биомассы дерева и некоторых видов растительного сырья (однолетние растения, водоросли, торф, отходы сельскохозяйственного производства и др.)).

4. Личный вклад соискателя в разработку научной проблемы, репрезентативность эмпирического материала.

Публикации диссертанта, участие в конференциях различного уровня, изложение материала исследования в диссертации с подробным представлением результатов во всех разделах, полученных из экспериментов по ТГ/ДТГ, ДСК, ИКФС, ГХ/МС, Пи-ГХ/МС проведенных лично автором, детальная теоретическая проработка фактического материала свидетельствуют о полноценном личном вкладе в завершенную диссертационную работу.

5. Оценка содержания работы, ее завершенности, публикаций автора.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Текст работы изложен на 153 страницах, иллюстрирован 36 рисунками 18 таблицами. Список использованной литературы содержи 187 источника, из которых 100 работ на иностранном языке. Автором сформулировано 6 задач, решение которых являлось необходимым для достижения поставленной цели. На защиту вынесено 5 основных положений.

По результатам завершенного диссертационного исследования опубликовано 11 печатных работ, из них 2 статьи в изданиях перечня ВАК, 2 статьи в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus, 7 статей в сборниках материалов международных, всероссийских научных и научно-практических конференций.

Во введении рассмотрена актуальность работы и сформулированы ее цель и задачи, которые соответствуют приоритетному направлению развития науки РФ – 1.4.3. Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов "зеленой" химии; 1.6.3. Биологическое разнообразие и *биоресурсы* (ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ. Распоряжение от 31 декабря 2020 г. № 3684-р, Москва – ПРОГРАММА фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021–2030 годы); отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы; положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов, количество публикаций.

Первая глава – Аналитический обзор. В этой главе представлена характеристика коры как сырья для переработки: запасы, известные общие сведения о химическом составе и направлениях использования. Приводятся данные о физико-химических методах исследования в контексте задач диссертационной работы автора.

В выводах к этой главе отмечается фрагментарность данных о физико-химических свойствах натуральной коры, таких как гигроскопические, термические (термодинамические – параметры тепловой обработки), пиролитические и др., знание которых являются базовыми для современных направлений создания технологий новых типов биотоплива, композиционных материалов, биотехнологической переработки, пиролиза и др., где необходима тепловая обработка исходного сырья.

Во второй главе дана характеристика исследуемой коры: анатомо-морфологические параметры и, традиционный для химии древесины, химический состав. Описаны методики проведения измерений: гигроскопических свойств, проведения термического анализа, определения компонентного состава летучих соединений по методу парофазного пробоотбора для ГХ/МС, пиролитической хромато-масс-спектрометрии, ИКФС и сканирующей электронной микроскопии. Здесь же представлены методы (теория и уравнения) расчета параметров коры по соответствующим результатам измерений.

Достоинством второй главы, несомненно, является подробное изложение содержания программных файлов, разработанных диссертантом для аналитических систем, что позволяет любому исследователю воспроизвести измерения на таком же оборудовании.

В третьей главе представлены результаты сравнительного анализа физико-химических свойств коры лиственницы и сосны на основе определения химического состава коры, а также результатов измерений с помощью современных аналитических систем TG 209 F1 и DSC 204 F1 (ФРГ), Agilent 5975C-7890A (США), EGA/PY-3030D/GCMS-QP2020 (Япония), TM-1000-SwiftED-TM EDX (Япония-Великобритания), Vertex 80 (ФРГ).

В результате анализа гигроскопичности коры по экспериментальным изотермам сорбции влаги рассчитаны емкость монослоя, кажущаяся внутренняя удельная поверхность, параметры образования водных кластеров,

характеристическая энергия сорбции и параметр гидрофильности при использовании уравнений, адекватных сорбционной системе. Полученные результаты для коры являются новыми.

Глубокому анализу подвергнуты результаты термического анализа коры. Впервые представлены детализированные по фракциям профили потери массы при нагреве коры в термогравиметрическом тесте, рассчитанные с помощью метода четвертой производной контура ДТГ; кинетические и термодинамические параметры термодеструкции и кажущиеся константы скорости процесса термического разложения в температурных диапазонах отдельных стадий. В обсуждении своих оригинальных данных автор достаточно полно и уместно использовала и литературные данные.

Метод четвертой производной контура ИК-Фурье спектров и разностный спектр (нормированный спектр коры лиственницы минус нормированный спектр коры сосны – рис. 3.31) позволили установить характеристические частоты для дифференциации видов коры. Предлагаемый метод может быть использован, по-видимому, для дифференциации (различения) любых лигноцеллюлозных материалов, а также определения «адресности» какого-либо химического (модифицирующего) воздействия на подобные материалы.

В этой главе представлены также результаты анализа, по предлагаемой автором схеме, модифицированной коры лиственницы (биосорбента) и одубины после экстракции коры водно-аминоспиртовой смесью, как свидетельство эффективности разработанной методологии определения физико-химических свойств лигноцеллюлозных материалов, их дифференциации с целью определения направлений использования.

Раздел, посвященный аналитическому пиролизу коры, содержит новые сведения о компонентном составе пиролизатов, так же, как и раздел где представлены сведения о компонентном составе легколетучих соединений коры.

В семи сформулированных выводах четко представлены сходство и различие физико-химических показателей свойств коры лиственницы и сосны по всем пунктам задач диссертационной работы. Выводы однозначно отражают достигнутую цель исследования и полное решение поставленных задач.

Замечания:

По содержанию и оформлению диссертационной работы Петруниной Елены Александровны имеются следующие вопросы и замечания:

На рис. 3.2 диссертации в обозначении оси ординат допущена опечатка.

1. Почему при определении ёмкости монослоя сорбированной влаги и удельной поверхности использовались две модели – БЭТ и ГАБ, дающие разные величины емкости монослоя и, соответственно, внутренней удельной поверхности (стр. 49 диссертации, таблица 3.3)?

2. Почему в случае определения энергии активации термодесорбции влаги использовали модель Бройдо, а при термическом разложении коры уравнение Озавы-Флинна-Уолла?

3. Чем обусловлено проведение эксперимента по термическому разложению коры в опытах по ТГ/ДТГ при трех скоростях нагрева?

4. Почему исследовались вещества по методу парового пробора, а не эфирные масла, отогнанные из коры гидродистилляцией?

5. Из текста диссертации не вполне понятно как рассчитывалась четвертая производная контуров ТГ и ДТГ?

Заключение.

Диссертационная работа Петруниной Елены Александровны «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРЫ ОСНОВНЫХ ЛЕСООБРАЗУЮЩИХ ПОРОД СИБИРИ – *LARIX SIBIRICA* L. и *PINUS SYLVESTRIS* L.», представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение важной научной

задачи определения физико-химических свойств элемента биомассы дерева (коры) как основы для разработки ряда технологий – тепловой обработки, производства биотоплива, композиционных материалов, пиролизической переработки с получением востребованных продуктов для медицинской, пищевой, полимерной и других отраслей производства товаров. Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. ред. от 11.09.2021 г.), предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор **Петрунина Елена Александровна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Официальный оппонент

Доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры химической
технологии древесины,
биотехнологии и наноматериалов



Юрьев Юрий Леонидович

Рабочий адрес: 620100, Россия, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет», кафедра «Химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов»
Рабочий телефон: 8 (343) 221-21-87
Адрес электронной почты: yuriev.yul@m.usfeu.ru

Подпись официального оппонента заверяю

