

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Коршунова Алексея Олеговича «Комплексная переработка таллового пека в ценные продукты с высокой добавленной стоимостью» представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины (технические науки)

Актуальность темы

Фитостерины (растительные стероиды) широко используются как сырье для получения разнообразных пищевых добавок, лечебных препаратов, витаминов, стероидных гормонов. Следует отметить, что во времена СССР (1950-1970-ые годы) работали три опытных цеха на предприятиях ЦБП (на Сегежском, Кехраском и Соломбальском заводах), которые выпускали β -ситостерин из сульфатного мыла в количестве ~2т/год. В настоящее время в нашей стране из талловых продуктов β -ситостерин не производится.

В начале XXI века наиболее важным источником для производства стероидов в мире признана соя и талловые продукты. Поскольку в соевом масле их содержится всего 0,2...0,4%, тогда как в талловом пеке 8...16%, что делает талловый пек наиболее перспективным источником сырья для производства фитостероидов. В настоящее время в нашей стране талловый пек применяется главным образом в дорожном строительстве и в качестве топлива. Поэтому предложенное автором направление его квалифицированного использования для производства фитостероидов является актуальным. Кроме этого, автор предлагает в едином технологическом потоке комплексно получать из таллового пека так же жирные спирты, жирные и смоляные кислоты.

В 2017 г. по прогнозу «Стратегии развития лесного комплекса РФ до 2030 года», сделанному Минпромторгом России, основными продуктами лесохимии целлюлозно-бумажного производства являются канифоль, жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), дистиллированное талловое масло (ДТМ), талловый пек (ТП) и другие. В рамках Стратегии рассматриваются талловая канифоль и ЖКТМ на рынках России и Азии, как наиболее приоритетные сегменты для российских производителей. Таким образом, цели исследования, поставленные автором, свидетельствуют об актуальности темы диссертации и ее направленности на решение важных отраслевых задач, а именно увеличение прибыли за счет рационального использования заготовленного древесного сырья и повышение экспортного потенциала отрасли.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Основные научные положения, выводы и технологические решения автором достаточно обоснованы анализом литературных источников (библиография содержит 121 наименование), объемом теоретических и экспериментальных работ, а также методологической основой исследований в области омыления таллового пека, экстракции фитостероидов из омыленного таллового пека, моделирования парожидкостного равновесия при ректификации неомыляемых веществ, моделирования ректификации экстракта.

Новизна и достоверность полученных результатов

Целями данной работы являлись: разработка инновационной технологии глубокой переработки таллового пека в ценные продукты: фитостерины, жирные спирты, жирные и смоляные кислоты. Для достижения поставленных целей было предусмотрено решение ряда задач, в частности, исследовать процесс омыления таллового пека и оптимизировать параметры технологического режима для достижения максимальной полноты омыления; исследовать экстракционный процесс концентрирования фитостероидов из омыленного таллового пека и определить оптимальные условия; изучить теплофизические свойства

фитостеринов в широком диапазоне температур и установить пределы их термической устойчивости; определить модель парожидкостного равновесия при ректификации неомыляемых веществ; провести моделирование ректификации экстракта, содержащего неомыляемые вещества таллового пека, с получением фракции фитостеринов и определить оптимальные условия; разработать технологическую схему получения ценных продуктов из таллового пека в едином технологическом цикле и провести технико-экономическую оценку разработанной технологии.

В результате проведенных исследований автором установлены:

- влияние технологических факторов на процесс омыления таллового пека и на основе уравнений оптимизации определены их оптимальные значения, позволяющие повысить степень омыления до 98,1 %;
- зависимость границы термической стабильности фитостеринов от содержания воды;
- впервые обнаружен экзотермический эффект, вызванный остаточной кристаллизацией при охлаждении образца;
- впервые на основании экспериментальных данных обосновано применение уравнения состояния Пенга-Робинсона для описания парожидкостного равновесия смеси неомыляемых веществ таллового пека.

В результате проведенных исследований разработана и запатентована комплексная технология переработки таллового пека, на основе которой разработаны исходные данные на проектирование и ООО «Технология и инжиниринг» выполнен комплекс проектно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по «Комплексной технологии переработки таллового пека общей производительностью по сырью 20000 т/год». Потенциальным инвестором принято решение о реализации проекта на территории Акционерного Общества Производственное объединение «Оргхим», г. Урень, Нижегородской обл. в 2023–2025 гг.

По мнению оппонента задачи в диссертационной работе решены и, соответственно, поставленные цели достигнуты.

Достоверность материалов диссертации подтверждается значительным количеством публикаций в представительных технических изданиях, написанных лично автором или при его непосредственном участии. Опубликовано 13 печатных работ, в том числе 2 патента, 2 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и входящих в международную реферативную базу данных Web of Science и Scopus, и 9 тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций.

Соответствие диссертации и автореферата требованиям Положения о присуждении ученых степеней

Диссертация Коршунова А.О. представляет собой самостоятельное, законченное исследование, выполненное на требуемом уровне.

Текст диссертации и автореферата написаны технически грамотным языком, а стиль работы отвечает общепризнанным критериям изложения научных работ технического характера.

Диссертация Коршунова А.О. и автореферат отвечают требованиям Положения ВАК о присуждении ученых степеней в той части, которая касается ученой степени кандидата технических наук.

Оценка личного вклада соискателя

В диссертационной работе Коршунова А.О. разработана научная концепция, сформулированы и обоснованы цели и задачи работы, выбраны методы исследования, проведен анализ и обобщены полученные результаты. Автор принимал непосредственное участие в проведении экспериментальных исследований и в обработке полученных результатов.

Оценка содержания диссертации и замечания по работе

Диссертационная работа представлена на 147 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, основных выводов, библиографии. В Приложении 1А представлены результаты патентно-информационного поиска; в Приложении 1Б - матрица планирования экспериментов по оптимизации омыления таллового пека; в Приложении В – Акт об использовании результатов диссертационной работы Коршунова Алексея Олеговича «Комплексная переработка таллового пека в ценные продукты с высокой добавленной стоимостью» на соискание ученой степени кандидата технических наук при проектировании производства.

Во введении дается краткое обоснование актуальности постановки данной работы, указаны цели и задачи исследования, а также приведены положения, выносимые автором на защиту.

Глава 1 посвящена обзору литературной информации и состоит из 5 подразделов и выводов. В *подразделе 1.1* описано современное состояние и проблемы развития глубокой переработки побочных лесохимических продуктов ЦБП. Описана цепочка перехода смолистых веществ древесины в процессе сульфатной варки в раствор черного щелока, из которого при отстаивании в процессе электролитической коагуляции смесь солей и неомыляемых веществ (сульфатное мыло) выделяется на поверхности щелока, снимается и в дальнейшем перерабатывается в сырое талловое масло (СТМ). Основными компонентами СТМ являются смоляные и жирные кислоты, нейтральные вещества и лигнин. В результате дистилляции и ректификации СТМ получают такие продукты как жирные кислоты ТМ (ЖКТМ), талловая канифоль, дистиллированное ТМ (ДТМ), легкое ТМ (ЛТМ) и талловый пек (ТП). Выход ТП колеблется в значительных пределах от 15 до 40 мас.%. На основе литературной информации обоснован рост мирового производства сульфатной целлюлозы из хвойных пород древесины и, соответственно, увеличение производства СТМ и продуктов его переработки, включая ТП. Содержание фитостеринов в ТП 8...16 мас.% и неомыляемых веществ 30...50 мас.%, при этом большая часть фитостеринов находится в виде сложных эфиров с жирными кислотами. На основании этого автор делает вывод, что ТП является доступным сырьем для получения фитостеринов. В *подразделе 1.2* рассмотрена общая характеристика фитостеринов с описанием их химического строения и дано содержание фитостеринов в растениях и плодах. В *подразделе 1.3* рассмотрены различные способы переработки ТП. Учитывая сложный химический состав ТП и нахождение большей части фитостеринов в форме эфиров с жирными и смоляными кислотами, автор для перевода их в свободную форму рассмотрел использование процессов гидролиза и переэтерификации. Для концентрирования фракции фитостеринов описано применение технологии дистилляции и экстракции. С целью получения продукта высокой степени очистки рассмотрен процесс кристаллизации с использованием различных растворителей. В *подразделе 1.4* представлена информация по мировому производству и потреблению фитостеринов. Отмечено, что мировой рынок фитостеринов составляет 23 тыс. т (2015г), тогда как в РФ фитостерины не производятся и не импортируются. В *подразделе 1.5* описаны и другие продукты, которые можно получать из ТП (поликозанол, жирные и смоляные кислоты). Всесторонний анализ рассмотренных литературных источников дал основание автору сделать выводы, представленные в *разделе 1.6*, которые формулируют основные направления и задачи исследования для выделения фитостеринов использовать щелочной гидролиз ТП с последующей экстракцией и концентрированием фитостеринов с применением дистилляции/или кристаллизации.

Вторая глава «Экспериментальная часть». В качестве объекта исследования выбран ТП АО «Котласский ЦБК», описаны применяемые материалы и методы исследований. Для получения математического описания процесса омыления ТП и изучения влияния независимых переменных на содержание фитостеринов в омыленном ТП (ОТП) и эфирного числа в экстракте был спланирован и реализован трехфакторный эксперимент. Для математической обработки результатов использован пакет специализированных прикладных программ Minitab 19.1.0. Далее рассмотрена методика экстракции ОТП на насадочной колонне методом противоточной экстракции с использованием различных растворителей в качестве экстрагента. Описана методика проведения кристаллизации раствора экстракта и методика регенерации экстрагента на пленочном испарителе. Представлены методики исследования термостабильности фитостеринов и ректификации неомыляемых веществ.

Третья глава «Результаты и их обсуждение». На основе 34 проведенных экспериментов были определены оптимальные условия омыления ТП и изучено влияние переменных на процесс омыления. Установлено, что оптимизированные условия повысили степень омыления ТП с 91,2% до 98,1% при минимальном значении эфирного числа (4 мг КОН), позволили снизить температуру-121,7°C и уменьшить продолжительность омыления до 3,18 часа. На следующей стадии исследована возможность концентрирования целевых веществ из ОТП методом экстракции. По результатам экспериментов наибольший выход неомыляемых веществ 95% и степень извлечения фитостеринов до 97% были получены методом противоточной периодической экстракции с использованием фракции парафинов C₁₀-C₁₃ при температуре 110°C и модуле процесса -2. После экстракции остается рафинат, для извлечения из которого растворителей и смеси жирных и смоляных кислот автор проработал два способа: частичное и полное подкисление рафинатного раствора серной кислотой. При полном подкислении получилась смесь жирных и смоляных кислот или восстановленное ТМ (ВТМ) с последующей отгонкой растворителей. В разработанном технологическом цикле применяются технологические процессы с температурой от 100 до 265°C, поэтому исследовалось влияние термоокислительной и термодеструкции на качество фитостеринов. Установлено, в условиях нагрева в атмосфере воздуха фитостерины в результате термоокислительной деструкции претерпевают значительные изменения. Тогда как в условиях вакуума нагрев 290...310°C оказывает лишь незначительное влияние. Метод молекулярной дистилляции отработан в лаборатории для получения концентрата фитостеринов из смеси неомыляемых веществ. В настоящее время проектирование ректификации в значительной мере основано на результатах математического моделирования с использованием специализированных программ. Одним из важных решений является выбор модели парожидкостного равновесия (ПЖР). Для получения экспериментальных данных процесс ректификации проводили на пилотной установке в непрерывном режиме при пониженном давлении. Математическое моделирование ПЖР в рассматриваемой системе проводилось с использованием специального программного комплекса. Была выбрана типовая схема концентрирования фитостерина с помощью ректификации. На основе результатов моделирования процесса ректификации (вариант 12) проведены эксперименты по ректификации экстракта с водяным паром с получением фракции основных фитостеринов не менее 70% при степени извлечения 80%. В диссертации представлены оптимальные расчетные значения ректификации, показано, что отделение бетулина возможно на стадии ректификации без использования ступени кристаллизации экстракционного раствора, что очень важно для экономической эффективности технологии. Проведена апробация технологии на различных промышленных образцах ТП, которые омыляли и экстрагировали на пилотных установках. Исследования показали, что в экстракте, разработанная технология позволяет

получить фракцию неомыляемых веществ с содержанием фитостеринов 20...45 мас.% при степени извлечения более 95%. Наилучшие результаты получены при содержании фитостеринов в ТП более 14%.. Для оценки полученного концентрата фитостеринов как сырья для получения чистых фитостеринов (сумма основных фитостеринов более 95%) использован метод перекристаллизации с использованием различных органических растворителей. Полученные образцы высокочистых фитостеринов не уступали по качеству зарубежным образцам. Однако, экономическая эффективность данного процесса, с использованием органических растворителей как отмечает автор, требует дальнейшей оптимизации.

Четвертая глава «Разработка технологии переработки таллового пека и оценка экономической эффективности». На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема из 74 позиций технологического оборудования. Приведен расчет материальных потоков выделения концентрата фитостерина из 1 т таллового пека и нормы расхода сырья, материалов и энергоресурсов на 1 т ТП. Также представлены технологические показатели полученных продуктов. Проведена опытно-промышленная выработка с получением 0,46 т экстракта с содержанием неомыляемых веществ и 66 кг концентрата фитостеринов на производственном оборудовании АО «Сибирский лесохимический завод». Результаты исследований использованы для подготовки исходных данных для проектирования промышленной установки. Срок окупаемости проекта 1,84 года при суммарных затратах на реализацию проекта 1,2 млрд. руб., что подчеркивает эффективность заложенных в проект технологических решений.

Общие выводы по теме диссертации полностью отражают основные результаты работы.

По диссертации А.О. Коршунова можно сделать следующие замечания на стр.11:

1. Написано «В процессе варки древесины (обычно с помощью крафт-процесса)». В русскоязычной технической литературе пишут «В процессе сульфатной варки древесины».
3. Приведено описание съема мыла «...Полученный таким образом мыльный раствор далее концентрируют в сериях выпаривания. При определенной концентрации солюбилизированные липофильные компоненты естественным образом отделяются от оставшейся водной фазы и снимаются со щелока». Данная фраза требует уточнения поскольку «мыльный раствор *не концентрируют* в сериях выпаривания», поэтому предлагаю ее уточнить «...При отстаивании черного щелока в процессе электролитической коагуляции смесь солей и неомыляемых веществ (сульфатное мыло) выделяется на поверхности щелока и снимается с него» и далее по тексту.
3. Указано, что получаемое из сульфатного мыла СТМ, «до не давнего времени использовали без дальнейшей переработки» и для подтверждения приведена ссылка [7 Peters, D. Crude tall oil low ILUC risk assessment - Comparing global supply and demand / D. Peters , V. Stojcheva. - Utrecht, Netherlands : UPM, 2017. - P. 1-23]. Не могу согласиться с автором, поскольку у крупнейших производителей целлюлозы в нашей стране (Котласский ЦБК, Братский ЦБК, Усть-Илимский ЛПК) и для предприятий Северо-Запада России (Архангельский ЦБК, Сыктывкарский ЛПК) на Сегежском ЦБК еще во времена СССР были построены установки по ректификации СТМ в талловые продукты. Помимо зарубежной информации более правильно было бы сослаться и на отечественный источник.
4. На стр.122 в основных исходных данных для экономического расчета (табл.4.3) указана средняя заработная плата 49 тыс. руб., которая в настоящее время будет явно заниженной.

Сформулированные замечания не ставят под сомнение значимость и достоверность научных положений, а также практическую ценность диссертационной работы А.О.Коршунова

Заключение

Диссертация Коршунова Алексея Олеговича представляет законченное научное исследование, результатом которого является повышение экономической эффективности переработки древесного сырья за счет выделения фитостерина - ценных биологически активных веществ, из таллового пека, являющегося отходом лесохимического производства целлюлозно-бумажной промышленности.

Опубликованные статьи, патенты, а также автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

Считаю, что данная диссертационная работа Коршунова А.О. «Комплексная переработка таллового пека в ценные продукты с высокой добавленной стоимостью» отвечает требованиям изложенным в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а автор работы, Коршунов Алексей Олегович, 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,
заместитель генерального директора
по развитию ООО «Техсервис»

Анатолий Максимович Кряжев

6 декабря 2023 г.

Информация об оппоненте:

Кряжев Анатолий Максимович

Почтовый адрес: 164900, Российская Федерация, Архангельская область, г. Новодвинск, ул. Мельникова, д. 1

Тел.: +7 (905) 280-46-35

Е-mail: tservis-2019@mail.ru

Общество с ограниченной ответственностью «ТЕХСЕРВИС», адрес официального сайта в сети «Интернет» <https://tehsevis-ltd.ru/>

Личную подпись доктора технических наук, заместителя генерального директора по развитию ООО «Техсервис» Кряжева Анатолия Максимовича заверяю

