

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Бычкова Алексея Леонидовича «Механохимическая обработка природных полимеров и её технологическое применение», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Актуальность. Представленная диссертационная работа посвящена исследованию процессов, протекающих при механической обработке полимеров природного происхождения – белков, углеводов, гуминовых кислот, их комплексов и растительного сырья в целом. Актуальность темы обусловлена необходимостью более глубокого понимания возможностей механохимических методов, использование которых позволило бы существенно повысить эффективность, а также обеспечить безотходность и безопасность технологических процессов переработки природного полимерного сырья.

В связи с этим логично, что **целью** диссертационной работы Бычкова А.Л. стало изучение физико-химических процессов, протекающих при механохимической обработке твердофазных полимеров природного происхождения, их супрамолекулярных комплексов и материалов на их основе, а также создание технологий механохимической переработки природного полимерного сырья в востребованные продукты.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа А.Л. Бычкова содержит все необходимые разделы, отражающие суть проведенных исследований. По результатам диссертации опубликовано 73 работы, из них 40 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science/Scopus, а также журналах, входящих в список ВАК, 1 монография и 2 главы в монографиях, 30 статей в прочих изданиях. По результатам работы получено 9 патентов РФ. Работа прошла апробацию на многочисленных международных и всероссийских конференциях. Это подтверждает **достоверность** научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Научная новизна и достоверность исследования. Одним из важнейших этапов подобного исследования явилось изучение с привлечением широкого набора современных физико-химических методов изменений химического состава, кристаллической структуры, свойств поверхности, ультраструктуры и др., происходящих в природных полимерах при механохимической обработке. В результате было показано, что разупорядочение супрамолекулярной структуры природных полимеров значительно влияет на их реакционную способность, например, в реакциях ферментативного гидролиза. На высоколигнифицированных модельных объектах автор показал ведущую

роль механического воздействия в термомеханическом процессе недиффузионного удаления лигнина из супрамолекулярной структуры материала. Данный процесс, применяемый в целлюлозно-бумажной промышленности, до этого описывался только на феноменологическом уровне.

Детальное изучение физико-химических процессов, происходящих при механохимической обработке, позволило соискателю впервые в мире осуществить механически активированный гидролиз бета-глюкана дрожжевых клеточных стенок без добавления в систему воды. Для данного процесса был предложен известный в химии твердого тела автолокализационный механизм.

На примере реакционной системы «бурый уголь – щелочные/окислительные реагент» впервые установлен вклад в твердофазную реакцию щелочной и пероксидной составляющей перспективного твердофазного окислителя – перкарбоната натрия. Определены условия, при которых реализуется механизм радикального окисления, обусловленный наличием пероксида водорода в структуре перкарбоната натрия.

Следует отметить высокий методический уровень работы как в части применения методов химии твердого тела, так и при выполнении специализированных экспериментов по химии полимеров и масштабированию механохимических процессов. Приведенные результаты показывают, что автор не только для ряда систем выполнил масштабирование метода механоактивации, но и провел целый набор экспериментов по получению результатов испытаний получаемых продуктов. Например, соискатель успешно применил лигноцеллюлозные сорбенты с иммобилизованными гуминовыми веществами для очистки загрязненных тяжелыми металлами водоемов (в модельных условиях экологического стационара ИНХ СО РАН и в реальных технических водах ЗАО «Газпром»). Это создало все необходимые предпосылки для успешного завершения работы.

Диссертационная работа представлена очень лаконично и логично структурирована, состоит из введения, обзора научной и научно-технической литературы, описания материалов и методов исследования, обсуждения результатов, затрагивающего фундаментальные и прикладные аспекты механохимической обработки природных полимерных материалов, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (448 источников) и двух приложений. Объем диссертации составляет 301 страницу, включая 150 рисунков и 58 таблиц.

Обзор литературы (глава 1) начинается с характеристики происхождения, структуры и свойств изучаемых объектов углеводной, белковой, полифенольной природы. Особое внимание уделено многоуровневой структуре и физико-химическим свойствам

природных полимеров, а также методам обработки, позволяющим управлять реакционной способностью веществ природного происхождения. Проведено сравнение устройства и принципов действия механохимических аппаратов, имеющих, по мнению автора, наибольший потенциал в механохимии полимерного природного сырья.

Это позволило автору сделать вывод о перспективности применения механохимических методов для увеличения реакционной способности полимеров природного сырья. Правильно подобранный тип механохимического воздействия и оборудования позволяет энергетически и экономически эффективно увеличивать реакционную способность твердофазных полимеров путём увеличения эффективной поверхности доступной для реагентов, снижения доли кристаллических участков, уменьшения коэффициентов диффузии, разупорядочения супрамолекулярной структуры материала, а также осуществления механохимических реакций с целевыми веществами.

Обзор отличается достаточной полнотой. Критический анализ литературных данных позволил автору поставить в качестве цели диссертационной работы не только фундаментальное изучение физико-химических процессов, протекающих при механохимической обработке природных полимеров, но и решение прикладных вопросов по созданию технологий механохимической переработки полимерного сырья в ряд продуктов.

Перед изложением основных результатов автор приводит характеристики используемых в работе материалов и методов исследования (глава 2). В выборе объектов автор руководствовался хорошо себя зарекомендовавшим принципом «от простого к сложному». Объектами исследования являлись индивидуальные полимеры (целлюлоза, бета-глюкан, крахмал, очищенные фракции гуминовых кислот и белков), комплексы полимеров (углеводно-белковый комплекс дрожжевой биомассы, ферментные препараты, лигно-углеводные композиты) и широкий спектр растительного сырья, включающий в себя отходы сельского и лесного хозяйства, отходы деревообработки, бурый уголь одного из месторождений. Для характеристики сырья и продуктов был использован комплекс современных методов инструментальной аналитики, включая определение элементного состава методами автоматического анализа, функционального состава методом ИК-спектроскопии, определение структурно-группового состава методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C , определение молекулярно-массового состава методом эксклюзионной хроматографии, электронную микроскопию, дифракцию рентгеновских лучей.

В главе 3 обсуждаются фундаментальные аспекты механохимической переработки природных полимерных материалов, касающиеся влияния химического состава, свойств

поверхности, кристаллической и супрамолекулярной организации на реакционную способность полимеров.

Системный взгляд на проблему позволил автору заключить, что сорбция белковых макромолекул ферментов на поверхности растительного сырья, приводит к стабилизации белков по отношению к механической обработке и к росту начальной скорости последующего гидролиза углеводов до 40 %, что можно объяснить распределением молекул белков по приповерхностному слою растительного сырья. Как далее показано автором в главе 4, применение данных условий в реальных технологических цепочках позволит проводить механически активированный процесс переработки углеводного сырья без значительных потерь ферментов.

Автором установлено влияние вида механического воздействия на эффективность измельчения растительных полимерных материалов. Так, при ударно-сдвиговом воздействии разрушение материалов протекает до достижения предела измельчения; после достижения этого предела растительное сырьё, содержащее лигнин, образует агрегаты. В случае сдвигового воздействия разрушение материалов сопровождается образованием агрегатов даже для образцов очищенной целлюлозы, не содержащей лигнин.

Большую фундаментальную ценность имеют данные, касающиеся изменений свойств поверхности при механической обработке. Так, при температуре обработки ниже температуры расстекловывания лигнина увеличивается доля целлюлозы на поверхности. При температуре обработки выше температуры расстекловывания лигнина на поверхности увеличивается доля полифенолов из-за выделения на поверхность лигнина и продуктов его разложения.

Также установлено, что при смене типа механического воздействия с ударно-сдвигового на сдвиговый, происходит изменение характера аморфизации кристаллитов целлюлозы. При сдвиговом воздействии разрушение элементарных фибрилл происходит изотропно во всех направлениях элементарных фибрилл, но в случае ударно-сдвигового воздействия изменение размеров ОКР происходит преимущественно вдоль направлений $[010]$ и $[110]$.

Большой вклад работа соискателя внесла в объяснении механизма механохимической реакции гуминовых кислот с твердофазным окислителем — перкарбонатом натрия. При отсутствии свободной воды в системе протекает свободнорадикальное окисление пероксидом водорода, при наличии свободной воды в системе гуминовые кислоты переводятся в солевую форму в ходе кислотно-основного взаимодействия.

В главе 4 представлены результаты прикладных работ по механохимической переработке природного полимерного сырья. Основное внимание автором уделено тому, как фундаментальные знания об изменении физико-химических свойств (глава 3) помогают решать ориентированные на практику задачи: механохимическое получение биотоплива, компонентов питания и кормов, комплексных сорбентов тяжелых металлов.

Так, детальное изучение супрамолекулярной структуры полимеров клеточных стенок позволило автору провести механически активированный ферментативный гидролиз бета-глюкана биомассы дрожжей в твердофазном интерфейсе (компакте). Согласно предложенному механизму роль центров локализации реакции играют дрожжевые клетки, разрушенные на стадии механической активации, а продвижение фронта реакции обеспечивается выделением внутриклеточной жидкости из гидролизированных клеток.

Данные по химическому составу и дисперсности продуктов механической обработки позволили получить из лигнифицированного растительного сырья образцы порошкового биотоплива. Установлено, что содержание в продуктах механической обработки растительного сырья полифенольных молекул выше 30 % позволяет проводить процесс сжигания биотоплива в автотермическом режиме. Совместно с коллегами из ИТ СО РАН было показано, что снижение размеров частиц топлива позволяет использовать для сжигания современное теплофизическое оборудование – котлы с вихревыми факельными горелками.

Масштабирование автором технологии получения модифицированных гуминовых кислот с лабораторного до полупромышленного уровня привело к шестикратному увеличению выхода целевых водорастворимых гуминовых кислот, пригодных для нанесения их на частицы растительного сырья со слоем лигнина на поверхности. Испытание полученных сорбентов в натуральных условиях показало, что продукты эффективно удаляют тяжёлые металлы из загрязнённых природных вод.

Большой опыт работы на лабораторном и полупромышленном оборудовании позволил автору диссертации сформулировать ряд требований к модификации существующих центробежно-роликовых аппаратов. Чтобы предотвращать образование излишне больших агрегатов требуется чередовать ударное воздействие со сдвиговым. Для предотвращения выделения лигнина на поверхность частиц требуется улучшить систему охлаждения статора.

Заключительный раздел диссертации (*пункт 4.5*) посвящен развитию концепции комплексной механохимической переработки полимеров природного сырья (растительной

и дрожжевой биомассы, бурого угля) в востребованные продукты (маннанолигосахаридные заменители синтетических антибиотиков для животноводства, компоненты биотоплива, гуминовые кислоты, комплексные сорбенты состава «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка»), а также электрическую и тепловую энергию, пар. Представлены данные о биологических испытаниях маннанолигосахаридных препаратов – экологически чистых заменителях кормовых антибиотиков, технологию получения которых соискатель внедрил на предприятии ООО ПО «Сиббиофарм».

Проведенное автором исследование характеризуется несомненной **научной новизной**, один из примеров которой – механохимическая окислительная модификация органического вещества бурого угля с целью повышения выхода гуминовых веществ, основанная на применении щелочно-окислительного реагента – перкарбоната натрия. Впервые было выполнено исследование механизма твердофазного окисления угля в условиях данной реакции, которое выявило ведущий вклад свободно-радикальных реакций в эффективность процесса. Впервые была выявлена взаимосвязь между содержанием лигнина в растительном сырье и его способностью связывать гуминовые вещества. Впервые было дано объяснение, почему при термомеханической обработке лигнин покидает структуру клеточных стенок и распределяется по поверхности частиц.

Практическая значимость диссертационной работы определяется разработкой конкретных рекомендаций по механохимическому получению востребованных продуктов: сорбентов техногенных загрязнений, компонентов биотоплива, добавок к кормам животных, компонентов продуктов питания человека. Особого внимания заслуживает способность механоактивированного бурого угля выступать в качестве сорбента, кондиционера почв и стимулировать рост растений. Полученные результаты диссертационной работы могут быть так же использованы для создания учебных курсов в профильных высших учебных заведениях страны.

В связи с вышеизложенным считаю, что сформулированная цель работы автором достигнута, и поставленные задачи в целом выполнены. Представленные научные положения, выводы и рекомендации являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Текст диссертационной работы оформлен должным образом.

По работе считаю необходимым сделать **следующие замечания**:

1. Оригинальные исследования механизма окислительных реакций при механохимической модификации гуминовых кислот проведены автором только на одном образце бурого угля. Однако под термином «бурый уголь» понимается

очень широкий класс природного сырья с весьма изменчивым химическим составом. Диссертация очень бы выиграла в плане получения фундаментальных знаний о взаимосвязи состава, структуры и реакционной способности бурых углей, если бы исследования были проведены на наиболее характерных марках бурых углей Б1, Б2 и Б3.

2. Очень интересные экспериментальные данные получены при механохимической обработке бурого угля с варьированием количества добавки и времени обработки (табл. 3.29 и 3.30). Однако при их обсуждении автор ограничился только обоснованием оптимального режима механохимического воздействия и краткому замечанию (в скобках) о возможном механизме процесса (стр. 185). Однако приведенные в таблицах результаты достаточно наглядно свидетельствуют о последовательном механизме протекающих процессов, приводящем к уменьшению выхода гуминовых кислот: «первичное окисление угольного вещества (выход растет) – вторичное глубокое окисление с выделением газообразных продуктов окисления и последующей возможной «сшивки» фрагментов макромолекулярной структуры угольного вещества (выход уменьшается)». Думаю, что развитие работы в данном направлении с регистрацией изменений состава газовой фазы в механоактиваторе, оценкой молекулярно-массового распределения гуминовых кислот и изменений их структурно-химических характеристик (ИКС, ЯМР) будет весьма полезно для обоснования механизма протекающих процессов.
3. Автором справедливо отмечена малоинформативность стандартного метода элементного анализа для оценки степени окисленности образцов угля и гуминовых кислот. Использование ИК- спектрометрии вполне логичный и обоснованный подход. Однако при обсуждении результатов автор ограничился только качественным описанием. Возможно, использование каких-либо относительных величин интенсивностей полос поглощения спектра дало бы более наглядную картину в описании механизма процесса окисления.
4. В главе 4.1 приведен полный цикл исследований по получению порошкового биотоплива и его сжиганию в котлах с вихревыми горелками и сделан вывод о возможности замены им мазутного топлива. Учитывая весьма высокие энергозатраты на механохимическую обработку исходного сырья данный вывод необходимо подтвердить экономическим обоснованием, либо сделать акцент на экологичность сжигания такого топлива и утилизацию отходов переработки сельхозпродукции.

Заключение. Отмеченные замечания ни коим образом не влияют на ценность и достоверность полученных результатов и мою положительную оценку диссертационной работы в целом. Публикации автора подтверждают его высокий квалификационный уровень. Диссертационная работа Бычкова А.Л. выполнена на высоком научном уровне, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, теоретические и практические аспекты которой хорошо обоснованы и вносят существенный вклад в создание научных основ новых твердофазных технологий.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела по пунктам: п. 3 «Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов»; п. 5 «Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов», п. 6 «Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах», п. 7 «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов», п. 8 «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов» и п. 10 «Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз». Так же объекты исследования – полимеры природного происхождения: гуминовые кислоты, целлюлоза, лигнин, глюкан, белки, их супрамолекулярные комплексы – соответствуют предметной области исследования химии твердого тела как системы аморфных и аморфно-кристаллических твердофазных соединений. В работе большое внимание уделено исследованию поверхностных свойств полимеров и полимерных материалов на границе раздела фаз «твердое-жидкость», а также твердофазным методам исследования, среди которых электронная микроскопия, дифракция рентгеновских лучей, инфракрасная спектроскопия и атомно-эмиссионная спектроскопия.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Бычкова Алексея Леонидовича полностью соответствует требованиям п.9.-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к докторским

диссертациям, а автор диссертации Бычков Алексей Леонидович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент,

Заведующий лабораторией научных основ технологий обогащения угля
Института угля Федерального государственного бюджетного научного учреждения
«Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН»
(ФИЦ УУХ СО РАН),

доктор химических наук, профессор



Патраков Юрий Федорович

4.08.2020

650000, г. Кемерово, Советский просп., д. 18,

Тел.: +7 (3842) 74-13-94, e-mail: yupat@icc.kemsc.ru

Подпись Патракова Ю.Ф. заверяю

заместитель директора ФИЦ УУХ СО РАН

по научной работе



В.В. Зиновьев