

До РЕКТОРА на ХТМУ
РЕСПЕКТИВНО
До ПРЕДСЕДАТЕЛЯ на ФС
на Факултет “Химични технологии”
Т у к

СТ А Н О В И Щ Е

от проф. д-р инж. Панайот Ангелов Панайотов
Лесотехнически Университет- София,
Факултет “Горска промишленост”
Катедра “Производство на мебели”

Относно: Дисертационен труд на инж. маг. Петя Богомилова Цекова на тема “Избелване на целулоза в последна степен с ензими и пероксидни съединения” за присъждане на образователната и научна степен “доктор” по научната специалност: 5.10 “Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства)”, представена от ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ- СОФИЯ, Факултет “Химични технологии”, катедра “Целулоза, хартия и полиграфия”, с научен ръководител доц. д-р. Иво Владимиров Вълчев

Становището е изготвено въз основа на писмо на Ректора на ХТМУ № НД-20-295 от 07.06.2013 г.

I. Кратки биографични данни и научни интереси на кандидата

Петя Богомилова Цекова е българска гражданка. Родена е на 29.10.1982 г. в гр. Троян. Завършила е висше образование в ХТМУ-София през 2006 година. Магистър е по „Целулоза, хартия и полиграфия”. Зачислена е за редовен докторант в катедра „Целулоза, хартия и полиграфия” при Химикотехнологичен и металургичен университет, гр.София от 01.март 2007 по научна специалност 02.13.03 «Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиена промишленост». Отчислена е на 01.09 2010 г. с право на защита.

От 2011 г. е асистент в катедра „Целулоза, хартия и полиграфия” при Химикотехнологичен и металургичен университет, гр.София. Научните й интереси са насочени в процесите относно добиване и изследване на целулоза, избелване на целулоза, ензимно третиране, ензимна кинетика, лигноцелуозна биомаса, киселинна хидролиза на лигноцелуозна биомаса, ензимна хидролиза на лигноцелуозна биомаса,

II. Общи данни за дисертационния труд

Представеният дисертационен труд съдържа, изискваните от закона и правилника на ХТМУ, увод (7 стр. или общо 1 страница), литературен обзор с обособени в края му цел и задачи (8-44 стр. или общо 36 страници), методична част (45-50 стр. или общо 6 страници), експериментална част, в която са дадени резултатите от проведените опити и направените на тяхна основа математически модели и оптимизация (51-96 стр. или общо 45 страници) и заключителна част-изводи, структурирана върху две страница (97-98 стр.).

Дисертационният труд е оформен основно върху 98 стандартни печатни страници в това число 14 таблици, съдържащи числови данни от получените експериментални резултати и 49 фигури- диаграми и графични зависимости, от които 2 броя снимки.

В края на основната част е добавен списък на използвани от докторанта литературни източници, обхващащ 153 заглавия, от които 13 са на кирилица и 140 са на латиница, в областта на химия на целулозата, хемицелулозата и на целулозните материали.

III. Актуалност на изследванията и резултатите по дисертационния труд

Темата на дисертационния труд е актуална по редица признаци по съществените от които са: - ориентирана е към един от съществените нерешени проблеми на отрасъла «Механично и химично преработване на дървесината»: ограничаване на емисията на вредни не-екологични вещества при извличане и преработване на целулоза от дървесен пулп (хлорорганични съединение, хипохлоритни съединения, хелатни съединения); приложен е метод за избелване в последна степен на целулоза от широколистни дървесни видове чрез прилагане на система от, съставена от ензим (ксилаза) и активен кислород, делигнифициране, елиминиране на цветни хромофорни групи, отстраняване на йони на тежки метали от целулозните фибрили; получена е целулоза със степен на белота над 88 % по ИСО, използвана за получаване на специална хартия;

изследвани са важни експлоатационни показатели на избелените целулозни влакна (вискозитет, дължина на скъсване, индекс на раздиране, индекс на спукване).

Актуалността на проблема е много добре извлечена от аналитично направеният обзор, в който е извършен широк и задълбочен преглед на прилаганите методи и технологии за избелване на целулозата и произтичащите екологични проблеми от това производство. Разгледани са някои проблеми свързани с прилаганите многостепенни системи за избелване на целулоза за производство на специална хартия.

На основата на добре направеният обзор е формулирана ясно целта на дисертационното изследване, а именно:

«изследване на възможността за повишаване на белотата в последна степен на избелване на целулоза, чрез използване на ензими и пероксидни съединения, като се приложи кинетичен метод на изследване на процесите, който да послужи за изясняване на механизма на действие на използваните реагенти, т.е. получаване на избелена целулоза с белото над 88 % по ИСО, характеризираща се с високи физико-механични показатели при сравнително ниска себестойност и при минимално замърсяване на околната среда»

IV. Оценка на методическите основи на дисертационната работа

Приложената методика на изследванията е сполучливо подбрана, като са приложени съвременни методи за анализ и са използвани прецизни измервателни уреди. Сполучливо и основателно е използван методът на “химичната кинетика”, като се проследяват скоростите на химичните реакции (химичното взаимодействие) за установяване на зависимостите от концентрацията на реагентите, продължителността на третирането и нивото на температурата (активиращата енергия). Използвани са 6 кинетични уравнения: логаритмично уравнение от първи порядък: $\ln(1 - \alpha) = -k.t$; степенно уравнение: $\alpha = g.t^x$; експоненциално уравнение: $\alpha = A + B.\ln t$; уравнение на Аврами-Ерофеев: $\alpha = 1 - e^{-(k.t)^n}$; уравнение на Праут-Томкинс: $\ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} = k.t + C$; модифицирано уравнение на Праут-Томкинс: $\frac{\alpha}{1 - \alpha} = (k.t)^x$.

За провеждане на изследванията, съответно на избелванията е използвана произведена и промишлено избелена целулоза на фирма “Свилоцел” АД-гр. Свищов,

получена от букова дървесина, от смес от букова и тополова дървесина със степени на белота: 86,90% ISO; 89,08% ISO; 89,20%ISO; 89,80%ISO; 90,36%ISO; 91,70%ISO; 91,70%ISO, както и промишлено избелена евкалиптова целулоза със степен на белота 90,70%ISO, доставена от Бразилия и промишлено избелена целулоза от дървесина на иглолистни дървесни водове със степен на белота 91,90%ISO, доставена от Чехия. За сравнение е използвана и лабораторно произведена и избелена целулоза от кенаф с белота 84,40%ISO. За провеждане на последната степен на избелването са използвани:

- ксилазен ензимен продукт "Pulpzyme HC", производство на Novozymes A/S;
- Целулазен ензимен продукт "FiberCare D", производство на Novozymes A/S;
- Лаказен ензимен продукт "Novo Samples 51003", производство на Novozymes A/S;
- Пероцетна киселина "Kemirox WT 17", съдържащ 16,5% пероцетна киселина и 15,2% водороден пероксид, производство на KEMIRA- Финландия;
- Водороден пероксид-50%-ен разтвор;
- Активатор на водороден пероксид "TAED", производство на фирма "Alfa Aesar GmbH & Co KG;

Избелването в последна степен (пероксидно третиране; ензимно/пероцетното третиране; TAED/H₂O₂ третиране; пероксидно/хлор диоксидно третиране) е извършено като работната смес с 10% концентрация на масата е поставена в полиетиленови пликчета на водна баня, предварително загрята до необходимата температура (30°C-80°C) в течение на 15-180 min в зависимост от спецификата на съответното изследване. За коригиране на показателя pH на работната смес е използван 10%-ен разтвор на NaOH. Лаказното избелване с продукта Novo Samples 51003 е извършено в присъствието на кислород при атмосферно налягане в 2-дву литрови, въртящи се автоклави от неръждаема стомана, загряване във вана, запълнена с полиетиленгликол, осигуряваща равномерно подгряване и поддържане на постоянна 60°C температура.

V. Оценка върху получените резултати и изпълнението на поставените цели

Получените резултати са представени във формата на диаграми, графики и в таблици. Резултатите удачно са анализирани чрез прилагане на избраните кинетични уравнения. За описание на кинетиката на процеса на взаимодействие на ксиланазния ензимен препарат Pulpzyme HC с целулозната суспензия е проверена приложимостта на

избраните различни кинетични уравнения. Установено е, че относително най-точно процесът на ензимното действие се описва с модифицираното уравнение на Праут-Томпкинс в неговия логаритмичен вид- $\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = \chi \cdot \ln k + \chi \cdot \ln t$, тъй като коефициентът на точност има най-висока стойност: 0,998. Степента на белота на третираната целулоза е увеличена с 1,3%. Основателно се стига до извода, че избелването е вследствие на извлечени хинонни структури от ксилановите вериги. Установено е, че третирането с ксиланазен ензим води до слабо понижаване на дължината на скъсване, до незначително подобряване на индекса на раздиране и до известно повишаване на вискозитета на третираната целулоза.

Установено е, че третирането на целулозните суспензии с целулазния ензимен продукт FiberCare D и с лаказния ензимен продукт NovoSamples 51003 не води до промяна на белотата. Това е дало основание да се направи извод, че остатъчните хромофорни структури се задържат основно от ксилановите вериги и не са достъпни за ензими с друго специфично действие.

Установено е, че при избелване на целулоза в последна степен, добита от смесена букова и тополова дървесина, със системата TAED:H₂O₂ при молни съотношения 1:2, степента на белота се увеличава с 1,5% с повишаване на температурата до 80° C и на продължителността на третиране до 120 min..

Установено е, че при избелване на целулоза в последна степен, добита от дървесина на иглолистни дървесни видове-Чехия, със системата TAED:H₂O₂ при молни съотношения 1:2, степента на белота се увеличава с 2,1% с повишаване на температурата до 70° C и на продължителността на третиране до 120 min. Тези процеси се описват най-точно с експоненциално кинетично уравнение.

Установено е, че най-подходящ реагент за избелване в последна степен на целулоза, характеризираща се с високо съдържание на тежки метали, е система, съдържаща хлорен диоксид.

Чрез сравнителни изследвания е доказано, че най-висока степен на белота на целулозата се постига при третирането ѝ с пероцетна киселина, но това е и най-скъпият избелващ реагент.

VI. Оценка на приносите по дисертационният труд

Научните и научно-приложните приноси на разработеният дисертационен труд се свеждат до обосноваване и доказване на нови страни на проблема по избелване на целулоза с различен произход в последна степен. По-съществените приноси са следните:

- Изяснен е механизма на отстраняване на хромофорните структури в последна степен на избелване на целулоза с различен произход;
- Установени са кинетичните закономерности при избелване на целулоза с ксиланазния ензимен препарат Pulpzyme HC, с пероцетна киселина и системата-тетра-ацетил-етилен-диамин хидропероксид (TAED/H₂O₂);
- Установени са оптималните условия за избелване на целулоза в последна степен с пероцетна киселина;
- Доказано е, че тетра-ацетил-етилен-диамин (TAED) е подходящ активатор на водородния пероксид при избелване на различни видове целулоза в последна степен на избелване.

VII. Мнение за публикациите на докторанта по дисертацията

По дисертацията са направени 4 публикации на английски език като 2 от тях са публикувани в списания с импакт фактор (IF) и 2 от тях са публикувани с пълен текст в сборници на международни конференции с водещ автор докторантката. Всичките те са в съавторство с научния ръководител. Те са достатъчни за доброто апробиране на резултатите пред специализираната колегия.

VIII. Критични бележки

Допуснати са незначителни правописни грешки и неправилно изписани дименсии, които не умаловажават приносите и творческите постижения в дисертацията. Неправилно са използвани термините «широколистна целулоза» и «иглолистна целулоза». По-точните термини са «целулоза добита от дървесина на широколистни дървесни видове», «целулоза добита от дървесина на иглолистни дървесни видове», «букова целулоза», «тополова целулоза», «евкалиптова целулоза», «борова целулоза», «смърчова целулоза».

IX. Оценка на съответствието между автореферата и дисертацията

Автореферата е написан на 33 стандартни страници. Съдържа 7 таблици и 40 фигури. Авторефератът отразява основните части на дисертацията и постигнатите приноси от инж.маг. Петя Богомилова Цекова.

Х. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертантът е работил методически правилно и целенасочено. Получените резултати са точно отразени и коректно анализирани. Направените изводи произтичат логично от получените резултати. Видно от публикациите по тематиката на дисертационния труд, може да се констатира, че постигнатото е самостоятелно дело на докторанта, активно подпомогната от научния ѝ ръководител. То представлява завършен изследователски труд по актуален и значим проблем с постигнати научни и научно-приложни приноси.

Като считам, че са постигнати изискванията на Закона за РАС в РБългария, на Правилника за РАС в ХТМУ- София и приетите от АС при ХТМУ критерии, **оценявам дисертационния труд положително** и предлагам на научното жури **да присъди на инженер магистър ПЕТЯ БОГОМИЛОВА ЦЕКОВА образователната и научна степен „доктор” по научната специалност 5.10 “Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства)”**.

София, 10.07.2013 г.

Член на журито:



(проф.. д-р инж. Панайот А. Панайотов)