

ДО  
РЕКТОРА на ХТМУ  
Респ. Председателя на ФС  
на факултета по „Химични технологии”  
ТУК

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д.т.н. инж. НИКОЛАЙ АСЕНОВ ЙОСИФОВ, ЛТУ – София

**Относно:** Дисертационния труд на тема „МОДИФИКАЦИЯ НА ВЛАКНЕС-ТИ МАТЕРИАЛИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВО НА ХАРТИЯ”, представен от инж. ПЕТЪР ЙОРДАНОВ БИКОВ, за придобиване на образователна и научна степен „ДОКТОР” по научна специалност 5.10. „Химични технологии” (Технология, механизация и автоматизация на хидролизната и хартиената промишленост) с научен ръководител доц. д-р Иво Вълчев.

Рецензията е изготвена въз основа на писмо на Ректора на ХТМУ № НД-20-241 от 10.07.2012 г.

### 1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата

Петър Биков е български гражданин, роден на 19.07.1980 г. в гр. Пазарджик. През 1998 г. завършва средно техническо образование в Техникума по химични технологии в гр. Пазарджик. От 1998 до 2005 г. е студент в ХТМУ – София, специалност „Органични химични технологии”. През 2005 г. завършва висшето си образование, образователно квалификационна степен “бакалавър”, а през 2006 г. придобива образователно квалификационна степен “магистър” по специалност „Целулоза, хартия и опаковки”. От 2007 до 2012 г. е докторант в катедра „Целулоза, хартия и опаковки”.

Научните интереси на кандидата са съсредоточени в следните области:

- нови технологии за производство на влакнести материали;
- повишаване на ефективността на целулозното производство;
- изследване действието на целулозен ензимен продукт върху свойствата на вторичен влакнест материал;
- изследване на нови възможности за изобелване на рециклирана хартия;
- разширяване на суровинната база на хидролизното и целулозното производство със земеделска лигно-целуозна маса.

### 2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Представеният от инж. П. Биков дисертационен труд на тема „Модификация на влакнести материали при производството на хартия” е написан на 148 машинописни страници. Той съдържа 3 основни части, заключения, списък на публикациите по

дисертацията и литература, с обеми както следва: I - Теоретична част – 55 стр., II - Методична част – 5 стр., III - Експериментални резултати и обсъждане – 72 стр., Заклучения – 3 стр., Списък на публикациите по темата на дисертацията – 1 стр. и Литература – 8 стр.

Темата на дисертационния труд е насочена към един много съществен и актуален проблем, свързан с повишаването на ефективността на производството на влакнести материали. Проведените изследвания за изясняване на механизма на кинетичното действие на ензимите са принос за теорията и практиката, тъй като откриват възможности за количествено определяне на активността на ензимите и влиянието на различни фактори върху тях. Необходимо е да се отбележи, че използването на ензимите в производството на хартия и целулоза е сравнително ново. В тази връзка, резултатите от изследванията за приложимостта на различни кинетични уравнения, отнасящи се до кинетиката на хетерогенен химичен процес, показват, че за разглеждания процес (размилане на лигноцелулозна маса) с най-голяма точност може да се приеме експоненциалното кинетично уравнение. При това са приложени нови методи за ускоряване на хидролизния процес чрез ензимна обработка на целулозния материал. Установено е наличието на енергетична и ентропична нееднородност на системата целулоза – ензимен продукт и е определен кинетичния коефициент на нееднородност  $\alpha$ , който зависи от температурата. Важно значение за практиката има извода от експерименталните изследвания на докторанта, че прилагането на ензимния продукт целулоза в процеса на размилане спомага за постигане на оптимални якостни показатели на влакнения материал и води до намаляване разхода на енергия на размиланите съоръжения.

В теоретичната част на дисертационния труд авторът е направил преглед и анализ на известни до сега постановки и някои нови тенденции модификация на влакнести материали при производство на хартия. Обзорно са описани както видовете влакнести материали, използвани за производството на хартия и картони, така и процесите за преработване на отпадъчна хартия, размилане и отводняване на влакнести материали. Направен е и преглед на използваните химически спомагателни вещества (ХСВ) от флокулационен тип в целулозно-хартиеното производство, в т.ч. ХСВ с ретенционен и ХСВ с отводняващ ефект.

Детайлно и целенасочено е разгледан въпроса за използването на ензими в целулозно-хартиената промишленост, като целулази, ксиланати и лигниноразрушаващи.

Съществена част от обзора е посветена на ензимната кинетика на хетерогенните химични и биокаталитични процеси, модела на енергетично равномерна – нееднородна повърхност и кинетиката на адсорбционните процеси.

Въз основа на литературния обзор са направени пет обобщени извода, които само маркират състоянието на разглеждания проблем. В три от тях е дадена положителна оценка на отразените в специалната литература изследвания относно: ефективността на целулазните ензимни продукти при размилането на целулозата; възможността за по-добро отводняване при третиране на вторичен влакнест материал с ензимни продукти; ефективността при използване на водороден пероксид при избелване на вторични влакнести материали. Наред с това са посочени и не докрай решени въпроси в публикуваните изследвания, като: взаимодействието на ензими – субстрат и използването на пероцетната киселина за избелване на вторични влакнести материали.

Необходимо е да се отбележи, че теоретичната част от дисертационния труд по същество представлява състоянието на проблема, но липсват по-детайлни и задълбочени критични анализи.

Теоретичната част завършва с много добре формулирана цел на дисертационната работа, а именно „да се изследват морфологичните изменения и кинематични закономерности на процесите на модификация на влакнести материали с целулазен ензимен продукт с оглед повишаване на ефективността на технологичните процеси при производството на хартия. Предмет на изследванията представлява също така и влиянието на избелващи реагенти върху физико-механичните и оптични свойства на вторични влакнести материали.” Добре и ясно са формулирани и задачите на изследване.

Представената МЕТОДИЧНА ЧАСТ включва само кратко описание на видовете експериментални изследвания, тъй като подробното описание на методите и апаратурата за изпитване са дадени в третата част на дисертацията, където са анализите на резултатите от различните видове експерименти.

В тази част са описани видовете използвани материали, ензимни продукти и химикали. Посочени са също методите и апаратурата за анализа на влакнести материали и използваните избелващи реагенти. Особено внимание е отделено на методите за третиране на влакнести материали с целулаза, а също и на режимите на избелване.

Като недостатък на методичната част може да се отбележи липсата на вариационно-статистическа обосновка за броя на експериментите и оценките на достоверност на резултатите от тях. Не е обосновано включването в изследванията на целулоза от евкалиптова дървесина.

Основната част на дисертационния труд – ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ – е детайлно разработена с 14 подзаглавия, систематизирани в пет групи, съдържащи 11 таблици и 113 компютърни графични зависимости.

Проведени са широкообхватни и задълбочени изследвания върху влиянието на целулазния ензимен продукт върху индивидуалната влакнеста структура и показателите на хартията. От тях е установено, че целулазата може да увеличи или възстанови здравината на влакната, да намали времето на развлакняване и да увеличи силите на свързване между влакната чрез фибриране.

Ензимният продукт FiberCare®В има положителен ефект върху размилането на целулоза от смесена широколистна дървесина, доставена от Свилоза АД гр. Свищов, а също и върху бразилска евкалиптова целулоза.

С помощта на сканиращ електронен микроскоп СЕМ е определено влиянието на ензимното третиране върху повърхността на влакната. Микроскопските снимки показват, че ензимното третиране изчиства влакнестата повърхност и води до разкриване на някои микрофибрили, което спомага за по-лесното размилане на влакнестите материали.

Проведени са задълбочени кинетични изследвания на ензимна хидролиза с целулазен ензимен продукт. Установени са температурно-времеви зависимости и влиянието на разхода на ензимен продукт върху кинетичните параметри на ензимна хидролиза на целулоза.

От направената проверка за приложимостта на различни кинетични уравнения, описващи кинетиката на хетерогенни химични процеси, е установено, че за разглеждания процес най-голяма точност показва експоненциалното кинетично уравнение. Изчислени са стойностите на кинетичните коефициенти за нееднородност, приведената начална скорост, които зависят от количеството на ензима.

От експерименталните изследвания за влиянието на целулазния ензимен продукт върху индивидуалната влакнеста структура и показателите на хартията са направени следните по-важни изводи: степента на размилане на смесена широколистна целулоза

може да се повиши до 20%; оптималната дозировка на смесена широколистна дървесина е 0,0125%, а на евкалиптова – достига до 0,05%; размилането с целулазен ензимен продукт повишава фината фракция и води до известно намаляване на показателя раздиране; третирането с целулазния продукт FiberCare®В спомага за постигането на по-добра ефективност при размилането на влакнестите материали и отводняването.

Проведените изследвания за действието на целулазен ензимен продукт върху свойствата на вторичен влакнест материал, доставен от „Дуропак – Тракия Папир” АД, са показали, че минимална дозировка на ензим от 0,05 до 1% спрямо масата на целулозата, ускорява отводняването, като се постига 45% съкращение на процеса. Освен това ефектът на ензимното действие върху физико-механичните показатели на влакнестите материали е положителен – повишава се средната дължина на влакната и се понижава индекса на раздиране и скъсване с около 15%.

Изследвана е ефективността на 4 режима на избелване на рециклирани вторични влакнести материали за производство на опаковъчна хартия. От експериментите е установено: най-голям ефект се постига при 3-тия режим – 60 min при температура 70°C и концентрация 10% с използване на пероксид в алкална среда с добавяне на водно стъкло; за избелване на отпадъчна хартия при ниски температури като подходящ реагент се оказва пероцентната киселина.

### **3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд**

Авторефератът е написан на 50 машинописни страници и съдържа 53 фигури и 12 таблици. Той отразява правилно основните моменти и достижения на разработената от инж. П. Биков дисертация.

### **4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд**

Приносите, изводите и заключението на дисертацията се градят на задълбочено проучване на теоретичните постановки при прилагането на целулазен ензимен продукт за третиране на избелена целулоза от широколистна дървесина и разработване на кинетичен модел на хидролиза с целулаза, а също така и от изследванията върху избелване на вторичен влакнест материал.

Научните и научно-приложните приноси в дисертационния труд се заключават в обосноваване и доказване на нови страни на проблема за влиянието на целулазен ензимен продукт върху: индивидуалната влакнеста структура и показателите на хартията; морфологичните особености на широколистна целулоза; кинематиката на ензимна хидролиза. Освен това са взети предвид и изследванията относно модифициране на вторични влакнести материали.

По-съществените научни и научно-приложни приноси в дисертационния труд на инж. Биков се свеждат до:

- Установено е, че ензимната хидролиза с целулаза най-точно се описва от експоненциално кинетично уравнение, приложимо за процеси, протичащи върху равномерно-нееднородни повърхности. Кинетичният модел на хидролиза с целулаза обяснява взаимодействието между ензим и целулоза и позволява намирането на възможности за неговото ускоряване.
- Третирането на избелена целулоза от широколистна дървесина с целулазен ензимен продукт открива възможности за значително ускоряване и подобряване на ефективността на процеса на размилане.

- Прилагането на целулаза в процеса на размилане спомага за постигане на високи физико-механични показатели на влакната и е предпоставка за значително намаляване на разходите на енергия при работата на размилалните съоръжения.
- Установени са оптимални дозировки на целулазния ензимен продукт FiberCare®В в проценти спрямо масата на целулозата, съответно 0,0125 за българската широколистна целулоза и 0,05 за евкалиптовата.
- Установено е, че целулазният ензимен продукт FiberCare®В допринася за подобряване на отводняването на вторичен влакнест материал, което е предпоставка за ускорено отливане и сушене на хартиеното платно.
- Доказано е, че при избелване на вторичен влакнест материал най-добър ефект върху белотата се постига с използването на пероксид в алкална среда с добавка на водно стъкло.
- Установено е, че пероцетната киселина е подходящ реагент за избелване на отпадъчна хартия, като белотата се увеличава над 4% без необходимост от подгряване. Приносът има голямо значение за практиката.

## **5. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд**

Извършено е необходимото за популяризиране на научните и научно-приложните постижения на дисертационния труд. Представени са общо 5 научни статии и доклади на международни НТК по темата на дисертационния труд, от които една публикация е на български език, а 4 – на английски език. Публикациите са от авторски колективи, като в една от тях докторантът е на първо място.

## **6. Критични бележки и коментари**

Наред с гореизложените значими научни и научно-приложни приноси, в дисертационния труд на инж. П. Биков са допуснати и някои пропуски и неточности, по-съществените от които са:

- Не са посочени мотиви за включването като обект на изследване на бразилската евкалиптова целулоза.
- Не е ясно как е определен броя на опитите при отделните експерименти и каква е достоверността на получените резултати.
- Не е правилно да се използват български означения на дименсионните величини при измерванията, вместо действащите у нас нормативи по международната измерителна система „SI”.
- Списъкът на използваните литературни източници се нуждае от редакционно подреждане. Източник № 39 е без заглавие.
- На фигури 7, 8, 9, 10, 11 и 12 ординатните оси са без наименование на параметрите, а на фиг. 40 и 41 – същото се отнася до абсцисните оси.
- На страници: 6 (11 р. отдолу), 12 (6 р. отгоре), 13 (14 р. отдолу), 18 (5 р. отгоре), 19 (12 р. отгоре), 20 (6 р. отгоре), 30 (13 р. отгоре), 65 (7 р. отгоре), 67 (1 р. отгоре), както и на други места в текста, са допуснати грешки от машинописен характер.

- Недобре са очертани зависимостите на графиките на фигури 9, 18, 19, 20, 26, 27, 28, 30 и 31.

Необходимо е да се отбележи, че горепосочените забележки не са от естество да омаловажат приносите в дисертационния труд и творческите постижения на дисертанта.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд на инж. ПЕТЪР ЙОРДАНОВ БИКОВ на тема „МОДИФИКАЦИЯ НА ВЛАКНЕСТИ МАТЕРИАЛИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВО НА ХАРТИЯ“, представен за получаване на образователната и научна степен „ДОКТОР“ има актуално и важно значение за повишаване на ефективността на производството на целулоза от широколистна смесена дървесина посредством прилагането на третиране с целулазен ензимен продукт. Много важни за практиката са и изводите от изследванията относно изобелването на вторичен влакнест материал.

Като се вземе под внимание, че в него са успешно разработени изследователски задачи със значими научни и научно-приложни приноси в областта на модификацията на влакнести материали при производството на хартия, при което са приложени правилни методи и съвременна апаратура за изследване, считам, че **дисертационният труд отговаря на изискванията на ЗНЗНС и Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, което ми дава основание да предложа на членовете на Почитаемия ФС на Факултета по химични технологии към ХТМУ да присъдят на инж. ПЕТЪР ЙОРДАНОВ БИКОВ образователната и научна степен „ДОКТОР“ по научна специалност 5.10. „Химични технологии“ (Технология, механизация и автоматизация на хидролизната и хартиената промишленост).**

София, 04.09.2012 г.

РЕЦЕНЗЕНТ:

(проф. д.т.н. инж. Н. Йосифов)