

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р Ирен Хернани Цибранска – член на научното жури към
Химико-Технологичен и Металургичен Университет София
относно дисертационния труд на инж. Величка Йорданова Колева
със заглавие: „КОМБИНИРАНЕ НА ТВЪРДО-ТЕЧНА ЕКСТРАКЦИЯ С
НАНОФИЛТРУВАНЕ”

за присъждане на образователна и научна степен „Доктор”

1. Актуалност на тематиката

Тема на дисертацията е изследване на процеса екстракция в комбинация с нанофилтруване с цел концентриране и/или модифициране състава на екстракта. В центъра на изследването е течно-твърда екстракция с три изследвани системи - кръвен здравец (*Geranium Sanguineum* – L), Смрадлика (*Cotinus coggygia*), Бабини зъби (*Tribulus terrestris*)- но също и екстракция без разтворител (чрез пресоване) и с разтворител с примера на растителни и рибено масла. Прилагано е и директно разреждане на маслото със съвместим с него разтворител с цел постигане на подходящи за нанофилтруването граници на концентрация и вискозитет. Съчетаването на нанофилтруване с други масообменни процеси е много актуална тематика през последните години, тъй като нанофилтруването предлага редица предимства пред традиционно използваните методи за концентриране и разделяне. Казаното е особено вярно за нанофилтруване на сложни органични системи. Това е свързано със създаването на устойчиви на органични разтворители полимерни мембрани, каквито са използвани в дисертацията. Водещ в разработката и производството на последните е Evonik MET (UK), където е извършена голяма част от експериментите по нанофилтруване. Тази дисертация е насочена към интегриране на процеса нанофилтруване с този на екстракция с разтворител. Изследвани са предимно двата процеса поотделно, но са предложени и схеми за тяхното свързване като е работено с различни режими на филтруване в посока от лабораторно към полупромишлено изследване. Изследването е особено задълбочено и систематизирано в частта си за твърдо-течна екстракция, където е изследван и моделиран детайлно дифузионния пренос на целевите компоненти от твърдата суровина към разтворителя. Работено е с презумцията за еднокомпонентна

дифузия (в случая отнесен към групи съединения със сходен състав) при променлив дифузионен коефициент, който да отчете сложната вътрешна структура и влиянието на различни важни за екстракцията параметри върху дифузионния процес. Подходът, който е използван при моделиране на функцията на изменение на дифузионния коефициент от различни параметри (размер и порестост, температура, хидромодул, тип разтворител) е емпиричен, но това е една активно разработвана област в моделирането на масообменни процеси с твърда фаза, която има своето търсене и широко приложение от изследователските екипи по екстракция. Частта с нанофилтруване покрива разнообразен спектър от изследвани примери и дава необходимата информация за поток и задържаща способност на изследваните мембрани. Може да се желае повече задълбоченост при нейната разработка относно механизма на запушване на мембраните и условията при които този процес може да се контролира. Въпросът е ключов за промишленото използване на процеса и изисква по-задълбочено изследване на влиянието на концентрацията на захванването в комбинация с налягане и степен на концентриране.

Друг много актуален въпрос е свързването на двата процеса от гледна точка на условията на провеждане. Тази тема не е изведена докрай, но и с наличния материал може да се отговори на някои основни въпроси. Например възможно ли е свързването на двата процеса в реално време (непрекъснат процес), както е предложено на Фиг.85 стр.194. Идеята схема ще стане реална, ако се сравнят времево двата процеса, потоците, които свързват отделните елементи (напр. рецикълът след МФ1 към Р3 е ясен колко може да бъде от измерения пермеатен поток за всяка мембрана) и условията за водене на екстракцията и нанофилтруването в схемата на Фиг.85. Ако при екстракцията бихме търсили да оптимизираме условията от гледна точка на по-малък хидромодул (за икономия на разтворител) и по-висока температура (за интензификация на масообмена), то при нанофилтруването търсим разредени разтвори и работа при обикновена температура. Къде е пресечната точка, която да е оптимална за двата процеса като цяло? В експериментите има достатъчно данни за ориентировъчна оценка по тези въпроси.

2. Структура на дисертацията и коментар на резултатите

Дисертацията е оформена в отделни глави, всяка от които съдържа своята литературна справка (общо 134 цитирания) и изводи, единна номерация на фигурите (85 бр.) и таблиците (36 бр.), както и приложение с 19 таблици. Изследването е проведено на широка основа, обхваща сериозен обем от задачи и се

характеризира със завършен характер – технологични схеми за преработка на екстракти от растителни суровини и за двустепенно филтруване на рибено масло. То се отличава със задълбочен и систематизиран подход и високо качество на експеримента, за което допринася и фактът, че нанофилтруването в голямата си част е проведено в лабораториите на Evonik, което дава достъп до всички използвани в практиката конфигурации клетки и режими за нанофилтруване. Дисертацията е много добре структурирана, ясно написана, добре аргументирана, с малко забелязани пропуски (напр. парово пространство стр.21, Кнудсен стр.22, Хайген-Поазьой стр.54, паразитен текст на стр. 134 във втори параграф отдолу нагоре, 'тобуларен' на стр.62 долу). Какво се разбира под „стерилитет на продукта“, стр.124? Филтруване с промиване по смисъла на казаното на стр. 173 е диафилтруване. Композиция на стр. 185 и 186 е състав, тъй като става дума за химичния състав.

А. Някои забележки към частта по екстракция:

Трябва да се внимава при обработката на кинетични данни като показаните на Фиг.46, или да се потърси обяснение на наблюдаваното. При 20 и 30С кинетичната крива показва S-образен ход, който при 40С изчезва. Обработени статистически като гладки криви се получава, че равновесието при 20 и 40 С се достига при едно и също време, а при междинните 30 С – два пъти по-късно. От друга страна равновесната стойност е една и съща при 30 и 40 С и значително по-ниска при 20С.

Оптималният хидромодул при такива сложни по състав системи може да се определи по максимума на извлечени целеви компоненти спрямо този на баластни вещества, т.е. оценката включва и компонентността на извлека.

Твърдения, които изискват уточнение:

На стр.132 пише „От получените резултати е ясно, че хидромодулът оказва много по-малко влияние върху скоростта на извличане, отколкото големината на твърдата фаза“. Това е теоретично очаквано. Хидромодулът участва като параметър в балансовото уравнение за съда (течната фаза) и оказва директно влияние върху платото на кинетичната крива. Тъй като е свързан с движещата сила на процеса, той оказва косвено влияние и върху скоростта на процеса. Размерът на твърдата фаза от своя страна фигурира в характерното време на процеса в твърдата фаза, където участва квадратът на размера. В този смисъл резултатите на Фиг. 62 на стр. 144 за коефициентите на дифузия при

различни хидромодули са очаквано еднакви (както показва фигурата). Различие може да се наблюдава евентуално при силно изразена концентрационна зависимост на коефициента на дифузия, какъвто не е случаят с изследваните системи в дисертацията. Потвърждение на това са и резултатите на Фиг.63 стр.145. Ако се търси коефициентът на дифузия във функция на концентрацията, този коментар, както и изчисленията с ф-ла 76 биха били излишни. В този смисъл намирам за много полезно изследването на коефициента на дифузия като функция на концентрацията при смесени разтворители.

На стр.136 пише: „В най-голяма степен D_{eff} се изменя във времето, т.е. параметърът време влияе най-силно върху стойностите на D_{eff} ”. Коефициентът на дифузия може да зависи от концентрацията, а това, че тя се променя с времето е следствие от наличието на концентрационна разлика (движеща сила). Включването на времето във функцията, описваща изменението на коефициента на дифузия, е практически удобно, защото зад него се скрива всичко онова, което се променя с времето – концентрация, структура на порите. Затова правилно е отбелязано, че подходът е емпиричен и направеният коментар на стр. 153-4 е точен. Във връзка с влиянието на температурата (ф-ла 72 и 73) и Фиг. 60: какво очаквате теоретически за зависимостта на коефициента на дифузия от температурата?

Б. Въпроси и забележки в частта по нанопилтруване:

На стр.159 долу коментарът се нуждае от уточняване. Двата ефекта на „концентрационната поляризация и формирането на слой от частици върху мембранната повърхност” са концентрационно зависими и все пак различни и с различно решение – подходящ концентрационен диапазон, необходимост от предварително филтруване, влияние на компонентността на разтвора и избягване на условия за насищане и формиране на утайка. Тези различни решения се виждат например добре в частта за растителните и рибеното масло. Там е прилагано разреждане (за да се гарантират подходящи граници на концентрация и вискозитет), екстракция с друг разтворител (за по-подходяща компонентност на извлекa) и двустепенно филтруване като подходи за решение на проблемите (Фиг.84 стр.192). Нещо повече, данните на Фиг.74 стр.164 говорят за запушване вътре в порите на мембраната 900Da, иначе е трудно да се обясни защо най-„отворената” мембрана има най-нисък и най-силно намаляващ

във времето поток. Освен това разбъркването не е единствено виновно за наблюдаваното явление и не е вярно, че при по-голям мащаб на експеримента винаги е осигурено добро разбъркване, стр.159. Нека посочим само спиралните модули като типичен пример за едромашабно приложение на нанофилтруване.

Също така на стр. 160 споменатото «използване на експериментална инсталация с по-добро разбъркване» не дава количествени данни за разбъркването. Колко е било при опитите и какво се разбира под по-добро?

Резултатите на Фиг.73 говорят за достигане на постоянен поток. Коментарът под него продължава да говори за намаление на потока и за влияние на разбъркването. Кое пречи да се препоръча този концентрационен диапазон (респ. около двукратно намаление на обема на изходния разтвор) като подходящ за дългосрочно провеждане на процеса при тангенциален режим? Въз основа на какво е избрано навсякъде време от 4 ч.?

Изводите на стр. 166 долу за «всички представени резултати...» биха могли да се разширят и конкретизират. Въз основа на проведените опити с трите използвани суровини може да се препоръча кои мембрани при какви степени на концентриране са подходящи за мащабиране, защото не всички са. От резултатите за задържащата способност, стойността на потока и възможността да се стабилизира, може да се посочат успешните примери.

3. Изводи

Изводите в дисертацията са ясно формулирани и систематизирани в последователността екстракция-нанофилтруване-комбиниране на двата процеса. Те илюстрират широкия спектър на изследването както по отношение на броя на изследваните обекти, така и по системния подход, обхващащ богат експериментален материал плюс средствата на математичното моделиране – чрез стандартна функция, регулярен режим и нестационарно решение с променлив коефициент на дифузия.

Изследването на възможностите за нанофилтруване в комбинация с екстракция бе част от проект по 7-ма Рамкова програма (FP/2007-2013, договор No: PIAP-GA-2008-218068), в рамките на който стартира и тази докторантура, която е първа в България по темата. Получените резултати, изведени далеч над лабораторното ниво, са определен принос в тази област на изследване, която е особено интензивно развивана в последните години.

4. Публикационна дейност

Висока оценка заслужава богатата публикационната дейност по дисертацията (10 публикации, 6 доклада, 2 патента). Резултатите в областта на течно-твърдата екстракция са отразени в публикациите, от които две с импакт фактор. Вече са забелязани 6 цитата. Докладите и постерните съобщения покриват основно резултатите по нанофилтруване. Изнесени са на водещи международни форуми по мембрани, инженерна химия и нанофилтруване с органични разтворители (OSN). Двата патента се отнасят до разработките с растителни и рибено масла.

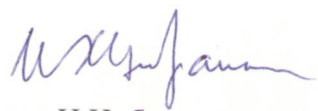
5. Авторефератът в обем от 37 стр. е много добре оформен и отразява адекватно основните цели, резултати и изводи от дисертацията.

6. Лични впечатления от дисертантката.

Познавам Величка Колева като студентка в специалността „Химично Инженерство” на немски език (където вода 4 дисциплини) и като участник в проекта по 7-ма Рамкова програма (FP/2007-2013, договор No: PIAP-GA-2008-218068), включително като служител на Evonik MET в Лондон, където имах двумесечна командировка в рамките на същия проект. Имам отлични впечатления от нея като мотивиран, много добре организиран и коректен научен работник. Тази дисертация е още една успешна стъпка в развитието ѝ в тази посока.

В заключение основавам положителното си мнение за дисертацията на актуалността на темата, обема на извършената експериментална работа, правилната постановка на изследването и неговия завършен характер. Изводите показват, че поставените задачи пред дисертацията са решени успешно. Основните приноси на работата са намерили много добро отразяване в научната литература – публикации, доклади, патенти и цитирания. Считам, че работата притежава всички изисквани за докторска дисертация качествени и количествени показатели и предлагам да бъде присъдена на инж. Величка Йорданова Колева образователната и научна степен „доктор”.

Рецензент:


доц.д-р И.Цибранска

15.09.2014