

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р инж. Лако П. Лаков

На дисертационния труд на инж. Даниела Б. Ангелова, редовен докторант към катедра „Органичен синтез и горива” при ХТМУ-София

На тема: „ПОЛУЧАВАНЕ НА СОРБЕНТ ЗА ОЧИСТВАНЕ НА НЕФТЕНИ РАЗЛИВИ ЧРЕЗ ПИРОЛИЗ НА ОРИЗОВИ ЛЮСПИ”

Представен за получаване на научната и образователна степен „доктор” по научна специалност: 02.10.23 Технология на природните и синтетични горива.

Разливите от нефт или нефтени продукти води до силно замърсяване на хидросферата, в повечето случаи предизвикват необратими изменения в химичните, физичните и микробиологичните свойства на екосистемите. Погълнати от различните биологични видове нефт и нефтопродукти имат силен токсичен ефект, който в някои случаи преминава в развитие на ракови образувания. Освен, че нефтените замърсявания оказват влияние върху здравето на човека и различните животински видове, те нанасят загуби и на редица икономически отрасли, като земеделие, риболов, туризъм и др. От тук и актуалността и големият научен и практически интерес към изследванията, свързани с разработването на методи за ликвидиране на разливите от нефт и нефтопродукти. Има различни подходи за решаването на този проблем. Един от начините за решение на проблема, е разработването на ефективни сорбенти от ефтини и достъпни суровини. Такива са биосорбентите, получавани от възобновяеми лигнино-целулозни отпадъци. Ето защо темата на дисертационния труд е актуална и полезна. Дисертатката се е насочила към изучаване влиянието на температурата на пиролиз върху ефективността на пиролизирани оризови люспи като сорбент за почистване на води от нефтени разливи.

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд е отпечатан на 131 стр. и съдържа 60 фигури и 29 таблици. Дисертационният труд включва традиционните раздели: Увод; Литературен обзор (47 стр.); Експериментална част и дискусия (62 стр.); Изводи и Литература, съдържаща 102 източника. Литературният обзор включва статии, монографии и учебници от тях приблизително 2/3 са от последните 10 години. В обстойната литературна справка дисертанката показва много добро познаване на литературата и същността на проблема, както и някои от основните методики на изследване, които да водят до решаването на проблема.

Оризовите люспи се явяват голямотонажен селскостопански отпадък, от който чрез подходяща обработка (пиролиз при контролирани условия) може да се получи

композитен материал C/SiO₂, притежаващ голяма специфична повърхност, пори с подходящ размер, който да бъде използван като сорбент за очистване на води от органични замърсявания като: бензен, фенол, багрила, нефт и нефтопродукти. Основната цел на настоящия дисертационен труд е определяне на основните физикохимични показатели на пиролизирани оризови люспи, които оказват влияние върху ефективността и кинетиката на сорбция на нефт и нефтопродукти от водна повърхност.

Методите за очистване на водната повърхност от нефтени замърсители изискват познаване на физикохимичните изменения на нефта, попаднал във водна среда. Активните методи за очистване на нефтени разливи са механични, физико-химични, биологични и фотокаталитични.

Докторантката се е насочила към физикохимичните методи и по-специално – към сорбционните методи за очистване на нефтени разливи. Тя подробно е разгледала теоретичните предпоставки за получаването на сорбенти от растителни отпадъци. Разгледани са петте сорбционни изотерми, характеризиращи зависимостта между сорбционната способност на веществото и концентрацията на сорбирувания компонент при постоянна температура, изучени от Brunauer, Emmett, Teller. Показани са и шестте основни типа изетерми, въведени от IUPAC. За описване на експерименталните данни е използвана и изотермата на Langmuir. За описание на механизма на процеса на сорбция са използвани различни кинетични модели: от псевдо-първи порядък; от втори порядък и др. Докторантката е усвоила и някои физикохимични методи за повишаване ефективността на сорбентите. Обсъден е и механизма на пиролиз на различните компоненти, изграждащи лигнинно-целулозната матрица на оризовите люспи.

В резултат от процеса на пиролиз на люспите се получават три продукта: пиролизен въглен, съдържащ C и аморфен SiO₂; течна фаза (пиролизно масло) и газови фракции. Дисертнатката подробно е изучила състоянието на проблема, свързан с химичния състав на оризовите люспи, структурата на различните компоненти, както и свойствата на пепелния остатък. Направеният от нея литературен обзор и позволява да формулира изводи, които са насока за по нататъшното изследване на процеса на пиролиз и получаването на сорбенти с висок сорбционен капацитет.

Разработена е лабораторна апаратура за пиролиз на оризови люспи при контролируеми условия: температура; скорост на нагряване и кондензация на отделяните при пиролизата флуиди.

Докторатката е приложила много и разнообразни метод за охарактеризирането както на изходните оризови люспи, така и на твърдите пиролизни остатъци. Определени са насипната плътност, рН на воден извлек, ситов състав в интервала 0,4 - 2,0 mm на сорбента. Ефективността на сорбента е изследвана чрез различни методи; определени са неговите хидрофилност и хидрофобност-важни характеристики за оценяване качествата на материала. Определени са количеството и съставът на флуидите, отложени в процеса на пиролиз върху твърдите пиролизни остатъци при различни температури.

Докторантката е усвоила и използвала много инструментални методи за охарактеризиране на сорбентите, в т.ч. СЕМ; органичен микроанализ; газова хроматография; рентгенографски анализ; термичен анализ; ИЧ спектроскопия. За количествено изследване структурата на порестите материали, което дава информация за обем, повърхност, форма и размер на порите, както и за тяхното разпределение по големина дисертантката е използвала методът на живачната порометрия. Друг метод, усвоен от нея е методът на Б.Е.Т, за измерване големината на специфичната повърхност чрез нискотемпературна адсорбция на азот.

Четири температури на пиролиз на оризовите люспи (250; 350; 480 и 700° C) са определени въз основа на данните от термичен анализ на сурови оризови люспи. Определени са съотношението C/SiO₂ в пиролизния въглен, както и неговия добив за всяка от температурите и са изведени съответните зависимости. Изведена е и корелация между температурата на пиролиз и големината на специфичната повърхност на твърдите пиролизни остатъци, Фиг.29. Подобна зависимост от температурата е изведена и за пористостта и общия обем на порите за всяка от пробите. Наблюдаваните зависимости са обясни от докторантката напълно задоволително, позовавайки се на свойствата на веществата, изграждащи органичната матрица на оризовите люспи.

Забележка: Данните от Табл.11, представяща характеристиките на проби В1-В4 определени чрез живачна порометрия, обаче, показват, че общата повърхност на порите намалява с повишаване на температурата на пиролиз. Това противоречие между данните от Фиг.29 и Табл.11 не е коментирано никъде.

Дисертантката е изследвала и влиянието на температурата на пиролиз върху количеството и състава на флуидите, отложени върху пиролизните въглини. За целта е използвала метода на екстракция. За определяне количеството и състава на олеофилните флуиди като екстрагент е избран n-хексан, а за общото количество флуиди – ацетон. Установено е, че с най-високо съдържание на флуиди се

характеризира пробата, получена при 480° С. Направено е аргументирано обяснение на протичащите процеси въз основа на данните от GC/MS и ИЧ анализи, както на екстрактите, така и на твърдите остатъци след екстракция. Проведен е и анализ за разпределение на порите по размер преди и след екстракция с ацетон. Проведените системни изследвания категорично показват, че оптималната температура за пиролиз на оризови люспи в стационарни условия е 480° С. Пробата, получена при тази температура се характеризира с най-висока специфична повърхност, най-висок процент мезо- и макро пори, висока пористост и най-ниско относителна плътност.

Докторантката определя сорбционния нефтен капацитет за всяка гранулометрична фракция на пиролизирани при оптималната температура оризови люспи и провежда изследванията с фракцията, показала най-висок сорбционен нефтен капацитет, 1,2-1,6 mm.

Важна характеристика за всеки адсорбент, чистещ замърсявания от нефт и нефтопродукти от водна повърхност е т.нар. „буй-ефект”, който е мярка за способността на конгломерата „сорбент/нефт” да бъде стабилен върху водната повърхност. Този показател е пряко свързан с вторичното замърсяване с нефт или нефтопродукти. Резултатите от изследванията, представени в дисертационния труд доказват, че постигнатата много добра плаваемост на конгломерата не зависи строго от температурата на пиролиз.

По отношение кинетиката на процеса на адсорбция на нефт и нефтопродукти от водна повърхност в дисертацията подробно е описан механизма и влиянието на основните фактори, определящи скоростта на протичане на процеса чрез прилагане на различни, известни кинетични модели. Използвайки метода на линейна регресия, докторантката показва, че адсорбционният процес протича в кинетичната област и адекватно може да бъде описан с кинетично уравнение от втори порядък.

Обобщаването на голям брой резултати, натрупани от експерименталните изследвания проследява влиянието на диспергираните флуиди върху сорбционния капацитет и кинетиката на сорбция на нефтопродукти.

Изследвано е и влиянието на плътността на замърсителя върху кинетиката на процеса на сорбция.

Научните и приложни приноси на рецензирания дисертационен труд бих обобщил, както следва:

1. Един практически неизползваем, замърсяващ околната среда и възобновяем селскостопански отпадък, каквито са оризовите люспи, чрез контролируема

пиролиза е преработен в продукт с доказани качества за почистване на разливи от нефт и нефтопродукти.

2. Изходната суровина, пиролизните остатъци, както и отделените и отложени пиролизни флуиди са охарактеризирани чрез различни съвременни методи за анализ.
3. Определени са оптималните условия, при които се получава адсорбент с подходяща специфична повърхност, пористост, хидрофобност и т.н. за ефективно почистване на разливи от нефт и нефтопродукти във водна среда.

На дисертационния труд на инж. Даниела Ангелова давам добра оценка по отношение на оформянето му. Стилът на списване е разбираем и ясен. Към рецензията дисертационен труд имам следните забележки, въпроси и препоръки:

1. Отразените коментари на някои от фигурите и таблиците спират до там, където резултатите са най-добри, без да се обясни тяхното понижаване: Напр. При най-високата температура на пиролиз (700°C), размер на частиците и др.
2. Обяснението, че измерването на специфичната повърхност по Б.Е.Т. е неточно. Анализът е направен на усъвършенствана експресна апаратура Ключко-Гурвич по една точка, което не позволява построяването на Б.Е.Т. кривата.
3. Представените изводи са оформени в три основни с множество подточки, които фактически проследяват целия ход на проведените изследвания. Те следва да се обобщат в няколко основни извода, които да представят достиженията на проведеното изследване.

Направените забележки ни най-малко не намаляват стойността на дисертационния труд, който по своя обем и многобройни задачи, поставени от дисертантката многократно надхвърлят изискванията за присъждане на научната и образователна степен „доктор”.

Представените резултати от изследване влиянието на температурата на пиролиз върху ефективността на твърд пиролизен остатък от оризови люспи като сорбент за почистване на разливи от нефт и нефтопродукти са обобщени в 7 публикации, четири от които са с IF. Част от получените резултати са представени пред осем научни конференции, в т.ч. и с международно участие. Дисертантката е първи автор в четири от посочените публикации. По публикациите са отчетени 11 цитата, като една от публикациите, в която Даниела Ангелова е първи автор е цитирана 8 пъти.

Докторантката е овладяла инструментариума на редица съвременни методи на анализ на вещества в твърдо и течно състояние.

Авторефератът отразява в пълна степен проведените изследвания и получените научно-приложни резултати на дисертационния труд.

Заключение

Дисертационният труд на инж. Даниела Ангелова е много актуален. Той е свързан с методи за получаване на материали за ликвидиране на разливи от нефт и нефтопродукти. Докторантката добре познава състоянието на проблема и предлага адекватно решение чрез преработване на ефтини и достъпни суровини. Овладяла е редица съвременни методи за анализ и изследване, което и помага да оптимизира условията за получаване на ефективен сорбент. Част от получените резултати са отпечатани в брой публикации, надхвърлящи изискванията за кандидатстване и присъждане на научната и образователна степен „доктор“.

Изложеното до тук ми дава основание убедено да препоръчам на Научното жури да присъди на инж. Даниела Божидарова Ангелова научната и образователна степен „доктор“.

Рецензент: 

/доц.д-р инж. Л.Лаков/