

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Амр Сайед Мохамед Мейуад на тема:
“Изследвания върху извличането на елементи от твърди отпадъци от ТЕЦ”,
представена за придобиване на образователната и научна степен “Доктор” по
научната специалност “Технология за оползотворяване и третиране на отпадъците”.
Рецензент: доц. д-р инж. Йордан Нинов, ХФ на СУ “Св. Кл. Охридски”

Добивът на електро- и топлоенергия от въглища в световен мащаб с дял от 41 %, при прогнози той да нараства, е причина за получаване на ок. 400 млн. тона годишно твърди отпадъци със сравнително ниска степен на оползотворяване – до 44 %. В България отпадат ок. 6.5 млн. тона пепел от ТЕЦ годишно, а делът на оползотворените не надвишава 4-5 % от тях. Твърдите отпадъци от ТЕЦ, обаче, имат съдържание и свойства, които ги класифицират като ценна вторична суровина за различни цели, а за някои видове е възможна дори директната им употреба. Техните характеристики, състав и свойства са обект на многобройни изследвания с цел решаването на разнообразни екологични, икономически, технологични и др. задачи, изгодите от които са многопосочни. Всичко това не поставя под съмнение актуалността на представеното изследване.

Докторантът Амр Сайед Мохамед Мейуад, когото не познавам лично, е гражданин на Египет, роден през 1979 г. Бакалавърска степен по химия с много добър успех завършва през 2000 г. в Хелванския университет, Египет, след което постъпва в същия университет като демонстратор и асистент-лектор. През 2006 г. придобива магистърска степен по неорганична химия и физикохимия. Водил е лабораторни практикуми по аналитична химия, физикохимия и приложна химия, като научните му интереси в периода след получаване на бакалавърска степен са насочени към различни аспекти на циментовото производство. Освен арабски, е видно, че владее отлично писмено и говоримо английски език и добре, според представеното CV, френски език.

Представената дисертация е изложена на 184 страници с включени 129 фигури, 19 таблици, списък с цитирани 239 литературни източници и 35 таблици, номерирани като отделни приложения. Обект на изследване в

дисертационния труд са отпадащите летяща пепел и сгурия от ТЕЦ "Енел Марица-изток 3" с оглед оценка на възможностите от екологична заплаха при депонирането им и като потенциална суровина за извличане на елементи от тях.

Прегледът на литературата, който обхваща основната част от цитираните източници, е задълбочен и отразява съвременното състояние в различните аспекти на разглеждания проблем. Изложени са основните предпоставки за класифициране на пепелите според техни характеристики и произход, както и развитието на идеята за тяхното стандартизиране и използване в световен мащаб. Последователно са разгледани възможните приложения на твърдите отпадъци от ТЕЦ основани на техните физични и химични свойства и начин на получаване с акцент върху методите за излугване и извличане на отделни елементи и групи от елементи (токсични, редки, ценни, разсеяни и др.), както и биоизлугването на метали от отпадъци и нискосортни минерални източници. Установената липса на систематично изследване върху поведението на избрания обект при излугване и критичният поглед върху анализираната литература позволяват на докторанта да направи верни заключения за състоянието на разглежданата проблематика у нас и на тази основа да формулира целите на своята работа, както и методологично правилно да набележи конкретните задачи за тяхното постигане.

Резултатите от проведените изследвания са представени последователно – първоначално за летящата пепел и след това за сгурията. Предвид на това, че експерименталните процедури за двата отпадъка са еднотипни, те, както и резултатите от тях, ще бъдат анализирани паралелно.

С адекватни за обекта методи (XRD, SEM EDX, ICP, IR и DTA TG) и съвременна апаратура са получени нови данни за химичния състав на летящата пепел (Табл. 3.1.) и сгурията (Табл. 4.1.) от ТЕЦ "Енел Марица-изток 3, които за повечето оксиди и елементи попадат в интервала от стойности, публикувани в литературата за пепели от лигнитни въглища - Табл. 2.2. и 2.4. Изключение прави само съдържанието на SiO_2 в летящата

пепел, което е малко над горната граница. Получените данни не са сравнени с такива от други автори. Установен е, също така, качественият минерален състав на твърдите отпадъци.

Проучено е поведението на 14 елемента, групирани като токсични – As, Ba, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn, макро- и микроелементи – Na, K, Mg, Ca, Mn и Si при еднократно и двукратно излугване в три различни среди - вода ($\text{pH}=7$) и водни разтвори на сярна киселина ($\text{pH}=4$) и NaOH ($\text{pH}=10$) с цел да се проследи подвижността на съответните йони при условия близки до тези, при които се намират депонираните твърди отпадъци. Регистрирана е промяната на pH и електропроводимостта в извлеките при различни съотношения на течната към твърдата фаза (L/S). Концентрациите за част от токсичните елементи (Zn, Ba, Cu и частично за Pb) са установени при съотношения $\text{L/S}=2$ (Таблицы 3.2. и 4.2. за летящата пепел) и $\text{L/S}=10$ (Таблицы 3.3. и 4.3. за сгурията) и са сравнени с нормите за тези елементи, предвидени в българското екологично законодателство. Заключение е, че макар летящата пепел да стои близо до инертните материали, и двата твърди отпадъка трябва да бъдат класифицирани като опасни при депониране.

Съществена част от изследванията са свързани с оценка на възможността за извличане на 17 елемента от твърдите отпадъци. Процедурата включва обработка на 10 грама пепел със сярна киселина при различни условия (параметри) – концентрация (1) и излишък (2) на киселината, температура (3) и време (4). Съдържанието на всеки елемент в отделяната с филтруване течната фаза е определяно с оптичен емисионен спектрометър в индуктивно свързана плазма. Оптималните условия за извличането на елементите са намерени с планиран пълен факторен експеримент (D-оптимален централно композиционен план), според който четирите параметъра са вариращи на още две нива освен централното. Това предполага провеждането по 30 експеримента за всеки от двата отпадъка, като централните им точки и нивата не са еднакви: концентрацията на киселината е между 20 и 40 % за летящата пепел и 45 и 65 % за сгурията; при температурата различията не са големи – между 60 и 85 °C; времето на

извличане е по-дълго при летящата пепел – между 1 и 2 часа и съответно между 30 и 90 минути за сгурията и най-големи са различията при излишъка (нормата) – съответно 200-400 % и 600-800 %. Получените данни за концентрациите на следените елементи в точките на плана са обработени с множествена регресия до модели (уравнения от втора степен), с които са потърсени оптимални условия за извличане от отпадъците. От графично представените резултати се виждат както тенденции на влияние, така и овражния характер на получените функции. Адекватността на моделите е оценена с коефициентите на определяне, чиито стойности с малки изключения са над 85 %. Доброто съответствие между модел и експеримент е потвърдено с допълнителни експерименти извън плана при оптималните условия за два от параметрите (концентрация на киселината и температура) и увеличено от 2 до 4 пъти време. Нормата също е разтеглена към високите стойности за летящата пепел и към ниските – за сгурията.

Сравнително най-високи степени на извличане са получени за 9 макроелемента (Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Ni и Cu) от летящата пепел и 12 (Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и Mo) от сгурията при обработката им със сярна киселина, съотв. 20% и 25 % в автоклав при температури 100, 120 и 140 °C за време от 2 до 8 часа. Графично представените резултатите (всички числови стойности са включени в приложеннията) са коментирани надлежно със заключения относно влиянието на варираните параметри върху степента на извличане на отделните елементи.

Основните приноси в дисертационния труд са научно-приложни и могат да бъдат обобщени по следния начин:

1. Получени са нови количествени данни за химичния състав и характеристики на крупнотонажен отпадък – летяща пепел и сгурия от ТЕЦ “Енел Марица изток 3” и качествени данни за минералния им състав;
2. Установено е влиянието на pH - в диапазона между 4 и 10, и на различни съотношения течна/твърда фази при еднократно и двукратно излугване на твърдите отпадъци – пепел и сгурия от ТЕЦ “Енел Марица изток 3”

съгласно нормативно утвърдена методика върху степента на извличане на 8 токсични и други 6 микро и макроелемента в течната фаза. На основата на сравнение между получените резултати и нормите за някои от токсичните елементи е доказано, че при депонирането им следва да се разглеждат като опасни.

3. Намерени са оптимални условия за извличане на елементи от твърдите отпадъци на ТЕЦ “Енел Марица изток 3” със сярна киселина при систематично изследване на влиянието на 4 параметъра (излишък и концентрация на киселината, време на обработка и температура). За целта са предложени математични модели – уравнения от втора степен, получени с множествена регресия на експериментални данни от планиран експеримент. Работоспособността на моделите е потвърдена с допълнителни опити.
4. Установено е, че най-висока степен на извличане със сярна киселина се постига при автоклавната обработка на твърдите отпадъци. Изучено е влиянието на температурата и времето при извличането на Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Ni и Cu от летящата пепел и в допълнение към тях на Na, Zn и Mo от сгурията на ТЕЦ “Енел Марица изток 3” и са посочени оптималните им стойности за получаване на максимален добив.

Получените данни за химичния състав и минералните форми на твърдите отпадъци, както и резултатите от проведените изследвания по извличането на токсични, макро и микро елементи са съществен принос за охарактеризирането на един крупнотонажен отпадък, неговия потенциал за въздействие върху околната среда и разработване на технологии и методи за неговото оползотворяване.

Част от представените в работата резултати са намерили отражение в литературата. Има доклад на международна конференция и представени три излезли от печат статии, както следва: 1 върху резултатите от литературния обзор в списание “Waste Management”, с импакт фактор (IF- 2.924) и две върху резултатите по излугването и извличането на елементи от сгурията в

специализирани международно и наше списания – “Int. J. of Human Geography and Environmental Studies” и “J. of UCTM”. В представените трудове докторантът е на първо място в съавторство с научните си ръководители и освен това е посочен като автор за кореспонденция. Изложеното потвърждава, от една страна, че изискванията на правилника за публикуване на резултатите са изпълнени и от друга, че докторантът има значителен принос при тяхното получаване и публикуване.

Към дисертацията имам следните забележки, въпроси, коментари и препоръки:

А. Забелязани грешки, неправилни формулировки и неточности:

- 1) В Табл. 2.5. (стр. 14) е изпусната размерността на данните за химичния състав и е по-правилно да се именува като “Chemical composition and . . .”; вместо “Chemical and physical properties . . .”
- 2) На стр. 16 долу се казва, че “. . . absorbent reacts with sulfur in the flue gases . . .”, което е неточно – трябва да се има предвид и формата, под която се намира сярата там;
- 3) На стр. 63 и стр. 107 металите Ti и Mg са приобщени към групата на алкалните: “. . . Fe₂O₃ about 13%, alkaline oxides of Ti, Na, K, Mg about 4.5% and . . .”, което е погрешно.
- 4) Стр. 182 – 184 – в Приложенията 4.9.-4.13. се използва понятието “degree of extraction (α %)” без да е въведено. На съответните графики, чиито стойности са дадени в Приложения 4.9.-4.13., е проследявано “Recovery . . .” в (wt/wt%). Не е ясно за какво става въпрос?
- 5) На стр. 95 и стр. 138 грешно е посочена горната граница на вариране на температурата 180 °C вместо 140 °C.

Б. Въпроси и коментари по работата:

- 1) В Таблицы 3.2, 3.3., 4.2 и 4.3 са посочени високи граници на откриване на търсените елементи – напр. за As нормата е 0.5 mg/kg, а границата му на откриване е с 1 порядък по-голяма. Какви са причините?

- 2) В работата са използвани термините: “level of extraction”, “degree of extraction”, “extraction efficiency”, “rate of extraction” без да са въведени, което не допринася за по-добро разбиране.
- 3) Температурата, при която се сушат материали до постоянно тегло обикновено е 105 °C. Има ли причина при вашите изследвания да е 100 °C?
- 4) Зърнометрията е елемент от охарактеризирането на твърди отпадъци. Имате ли други данни освен споменатото пресяване на изследваните отпадъци през сито 0.63 мм?
- 5) В литературния обзор се обсъжда въпросът за степента на кристалинност, респ. на аморфност на изследваните отпадъци. Смятате ли, че може да се търси връзка между този показател и получените в работата резултати по извличането им?

В. Препоръки

1. На няколко места се говори за оптимални стойности на параметри на оптимизацията без да са дадени никакви изпълнени критерии на оптимизацията. Препоръчително е да бъдат дадени под някаква форма.
2. При представянето на получените резултати от оптимизационното търсене за влиянието на четирите независими променливи върху степента на извличане на елементи от летящата пепел и от сгурията са показани голям брой фигури. Той би могъл съществено да бъде редуциран при представянето им в 3D-формат под формата на повърхнина, което ще улесни възприемането и използването на тези резултати.
3. Според мен, работата би била по-информативна, ако успоредно с провежданите процедури се дават под някаква форма и балансови резултати.

Посочените бележки и препоръки не умаловажават ценността на получените резултати в дисертационния труд. В него са намерили място значителен обем оригинални експериментални резултати. Дисертацията и автореферата са написани на издържан в терминологично отношение английски език, като автореферата пълно и точно отразява основните резултати и постижения в дисертацията.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представената дисертация има всички качества на цялостен научен труд със съответните и коментирани вече научно-приложни приноси върху сярохиселинното извличане на елементи от твърдите отпадъци на ТЕЦ “Енел Марица изток 3” в екологичен аспект и за използването им като вторична суровина. По обем, съдържание и научни постижения тя отговаря на изискванията на ЗРАСРБ, ПП на ЗРАСРБ и Правилника за придобиване на научни степени в ХТМУ и е свидетелство за уменията на докторанта да използва адекватни методи за изследване, за придобити значителни теоретични знания и практически умения, а също така и за способността му да разработва самостоятелно изследователски задачи. На това основание подкрепям представената дисертация и предлагам на научното жури да присъди на Амр Сауед Мохамед Меавад образователната и научна степен “Доктор”.

София, 16.05.2011 г.

Рецензент:



/доц. д-р инж. Й. Нинов/