

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема „Получаване на сорбент за почистване на нефтени разливи чрез пиролиз на оризови люспи”, представен от инж.Даниела Божидарова Ангелова за придобиване на образователна и научна степен „доктор” по научна специалност 5.10 Химични технологии (Технология на природните и синтетични горива)

Рецензент: Доц.д-р инж. Кирил Станулов, ХТМУ

Биографични данни за докторантката

Докторантката инж. Даниела Божидарова Ангелова е родена в гр. Ихтиман. Завършва средното си образование в родния си град през 2004 г. и от същата година е приета за студентка в ХТМУ. Висшето си образование завършва през 2009 г. с отличен успех като инженер – химик с ОКС „Магистър” по Природни и синтетични горива. В периода 2010-2013 г. е докторант към катедра „Органичен синтез и горива”, направление по Природни и алтернативни горива. Научни ръководители на докторантката са доц.д-р инж. Снежанка Узунова и доц.д-р инж. Иван Узунов.

Структура и актуалност на дисертацията

Дисертационният труд на инж.Ангелова е написан на 129 страници, в т.ч. литературен обзор, експериментална част и изводи. Съдържа 60 фигури, 27 таблици, 2 приложения и цитирана литература от 102 източника. Оформен е в шест глави, от които четири в експерименталната част.

Темата на дисертацията е свързана с проблемите по почистване на водни повърхности от нефтени замърсители със сорбенти, получени чрез пиролиз на оризови люспи. Използването на сорбцията като процес за ликвидиране на локални и други нефтени разливи е приоритетно научно направление с висок социален и екологичен ефект в опазването на водите от замърсяване. В този процес прилагането на нови видове сорбенти е предизвикателство, което налага разработване на технологии и разкриване на ресурси за тяхното производство. В тази връзка считам изследванията върху пиролизираните оризови люспи, в качеството им на биосорбенти, като актуални и полезни за екологичната наука и практика.

Литературен обзор, теоретична обосновка и задачи на дисертационния труд

Литературният обзор съдържа обобщена научна и техническа информация по проблемите на почистване на водни повърхности от нефтени замърсители, физикохимична характеристика на сорбционните процеси и теоретични и опитни предпоставки за получаване на нефтопоглъщащи сорбенти от растителни суровини. Направеният анализ показва нарастващ интерес и перспектива в използването на растителни отпадъци, в т.ч. и оризови люспи за получаване на нефтени сорбенти за почистване на разливи поради мултиплицирания екологичен и икономически ефект от оползотворяване на отпадъците и почистването на нефтените замърсители.

Нефтът е суровина със сложен групов въглеродороден състав и примеси от различни серни съединения, невъглеродородни компоненти и минерални вещества. В обзора е показано, че в условия на водна среда нефтените петна търпят физически и химически промени под

влияние на атмосферните условия и морската вода. В резултат на тези фактори петната мигрират, разтичат се и променят физическите си характеристики (вискозитет, плътност и др.). Съчетаното влияние на атмосферата и водата води до химически промени в състава на нефтените разливи в резултат на фотоокисление, биоразграждане и утаяване . За откриване на нефтените петна се използва комплекс от измервателна, радиолокационна и др. техника, а за ограничаване и ликвидиране на тези разливи се използват механични, физикохимични, биологични и фотокаталитични методи. Необходимостта от прилагането на тези методи все по-осезателно се чувства и в Черноморския воден басейн от една страна поради засилващите се интереси към пренос на нефт и газ от Каспийския регион, и от друга – поради ограничените възможности на страната ни да ликвидира големи нефтени разливи.

От методите за почистване на нефтени разливи особено внимание в обзора се отделя на сорбционния способ и теоретичната му обосновка. Изследвани са типовете изотерми, характеризиращи сорбционните свойства на материалите, които по класификацията на IUPAC могат да бъдат определени като микропорести, мезопорести и макропорести. Подчертано е значението на кинетичните зависимости за определяне сорбционния механизъм и капацитет на адсорбентите, като са обобщени използвани модели на сорбция от водна среда. Посочва се, че сорбционният механизъм се описва задоволително с модели от втори порядък, но е слабо проучен за нефт и нефтопродукти.

В системата „сорбент-нефт” сорбционната кинетика зависи от характеристиките на двата компонента. Влиянието на нефта върху сорбционната система се определя от физикохимичните му свойства (плътност, вискозитет, фракционен състав и течливост). При сорбентите от значение са специфичната повърхност, геометрията и разпределението на порите, насипната плътност и повърхностните свойства (наличие на функционални съединения (флуиди) с хидрофилен или хидрофобен характер. Обобщени са данни, които показват, че за нефт са подходящи сорбенти с висока специфична повърхност, развита мезо- и макропореста структура, ниска насипна плътност и наличие на олеофилни флуиди. Такива сорбенти могат да бъдат получени от овесени люспи, торф, дървесни стърготини, слама, талаш и др. растителни отпадъци, като с най-висока сорбционна ефективност са тези на базата на влакнести материали от целулоза (табл.3). Показано е също така, че сорбционният нефтен капацитет и хидрофобността на сорбентите от растителни материали може да се повиши чрез модификация на повърхностите им с различни химически реагенти, в т.ч. киселини, основи, соли (HNO_3 , KOH , Ca(OH)_2 , CaCl_2 и др.), органични катионамини, висши мастни киселини, растителни масла и др.

В обзора е направена обосновка за целесъобразността от използването на оризовите люспи за получаване на нефтени сорбенти. Тя се базира на нарастващото производство на ориз в света (над 500 млн.) и у нас (над 55 хил.т.), проблемите с депонирането на люспите от преработката на ориза и специфичният им състав (около 78% лигнино-целулозни материали и над 21% аморфен SiO_2). Високото съдържание на органичната маса в люспите определя възможността за термичната им обработка чрез пиролиз и получаването на течни, газообразни и твърди продукти. Показано, че тези продукти са резултат от термичното разпадане на лигнина, целулозата и хемицелозата, което протича главно с разкъсване на C-O и C-C връзките. Течните и газообразни продукти могат да се използват като енергиен източник в самите пиролизни инсталации, а твърдият остатък – предимно за получаване на сорбенти и C/SiO₂ композити със специфични структурни и морфологични характеристики. Количеството и свойствата на продуктите от пиролиза на оризовите люспи зависят от пиролизната температура. Обобщени са данни, според които бързият пиролиз и високите температури повишават количеството на течния продукт, докато при забавено протичане на реакцията се увеличава твърдият остатък. По-чувствителни промени в специфичната повърхност на пиролизираните

люспи се наблюдава в интервала 300-600°C, докато количеството на олеофилните флуиди варира и най-вероятно зависи от състава на оризовите люспи.

При написването на обзора, докторантката е показала висока теоретична подготовка и знания в областта на нефтената химия, екологията и сорбционните методи за почистване на нефтени разливи. Запозната е добре със научната литература по тематиката, обобщила е съвременни изследвания върху нефтените сорбенти от растителни отпадъци и е посочила проблемите в това екологично направление. Въз основа на литературния анализ по темата, инж. Ангелова и научните ѝ ръководители са формулирали следните основни задачи за решаване:

1. Анализ на изходната суровина, получаване и охарактеризиране на сорбенти чрез бавен пиролиз на оризови люспи при различни температури;
2. Определяне на зависимостта между физикохимичните характеристики на сорбентите (в т.ч. количеството и вида на отложените флуиди) и сорбционната им ефективност спрямо нефт и нефтопродукти;
3. Прилагане на различни модели за изследване кинетиката и механизма на сорбция в зависимост от вида на нефтопродуктите, гранулометричния състав на сорбентите и съдържанието на повърхностни съединения (флуиди) в тях;
4. Определяне на оптимални стойности на физикохимичните показатели на сорбент от карбонизирани оризови люспи с максимална ефективност за отстраняване на нефт и нефтопродукти от водна повърхност.

Експериментални изследвания и приноси

В експерименталната част, докторантката е използвала лабораторна инсталация за пиролиз и комплекс от аналитични и инструментални методи за охарактеризиране на материалите. Пиролизната инсталация е с възможности за работа под вакуум и в инертна среда, състои се от реактор, предназначен за работа в статичен слой на оризовите люспи, терморегулатор с програматор за линейно повишаване на температурата и кондензатори за улавяне на летливите продукти.

За охарактеризиране на суровите оризови люспи (СОЛ) и сорбентите в работата са използвани подробно описани аналитични методики за определяне на насипна плътност, гранулометричен състав, хидрофобност, сорбционен нефтен капацитет, кинетика на сорбция и количество на флуидите. За изследване на текстурните, морфологични и термични характеристики на материалите са използвани съвременни инструментални методи, в т.ч. сканираща електронна микроскопия, рентгенофазов анализ, елементен анализ, атомно абсорбционна спектрометрия, DTA/DTG анализ, газова хроматография и масспектрометрия, ИЧ спектрометрия, В.Е.Т – анализ и живачна порометрия.

В качеството на изходен материал за получаване на сорбенти, инж. Ангелова е използвала предварително промити и изсушени сурови оризови люспи от район Пазарджик, реколта 2010 г. Чрез комплекс от анализи е установено, че люспите съдържат около 79% въглеродородна фаза, състоят се основно от С, О, Si и по –малко от 0,15% други елементи (К, Na, Fe, Cu, Zn и др.). Определени са структурните характеристики на СОЛ, в т.ч. специфична повърхност, обем и среден диаметър на порите и е намерено, че около 31% от обема на порите се заема от пори с интервал на диаметрите от 10 до 260 μm . Изследвана е термичната деструкция на лигнино-целулозната матрица на люспите и са дефинирани температурните интервали на разграждане на хемицелулозата (278-340°C), целулозата (380-480°C и лигнина (200-1000°C). При това е установено, че над 45% от твърдия пиролизен остатък се формира от деструктурирани продукти на лигнина, около 20% на хемицелулозата и 6% на целулозата. Чрез

рентгенофазов анализ на СОЛ е потвърдена органо- неорганичната им природа като са констатирани типични данни за присъствие на лигнино-целулозен компонент и хидратиран аморфен SiO_2 , а в пепелния остатък на люспите -две форми на оксида (крстобалит и тридимит)

На базата на установените термични преходи на СОЛ са подбрани пиролизни температури и получени 4 композита – при 250° (означение В1), 350° (В2), 480° (В3) и 700°C (В4). Определени са фазовите, структурни и морфологични характеристики на композитите в зависимост от температурата на пиролиза. Чрез DTA, TA-MS и TG термичен анализ е установено, че въглеродородната част на композитите представлява смес от въглерод и недеструктурирани остатъци от лигнино-целулозен материал, с увеличаване на температурата количеството на остатъка и отношението C/SiO_2 в композитите намаляват. Формирането на пориста структура в образците и наличие на хибридна смес от въглерод и аморфен SiO_2 е потвърдено с рентгенофазов анализ. Изследвано е влиянието на пиролизната температура върху текстурните характеристики на композитите. Констатирано е увеличение на специфичната повърхност от 7 до $440 \text{ m}^2/\text{g}$, 4 до 5 пъти по-висок общ обем на порите и около 2 пъти по-висока пористост в сравнение със суровите оризови люспи. Гранулометричните данни показват, че размерът на основната фракция за всички проби е в интервала 0,8-1,2 mm. Изследвайки зависимостта между обема на порите и повърхността им по диаметър за пробите В1-В4, докторантката условно определя процентното съдържание на макро пори в тях и установява, че то е най-голямо за пробата, получена при 480°C .

Повърхностните свойства на композитите са изследвани чрез определяне количеството и състава на образуваните при пиролиза флуиди, които по химическата си природа могат да бъдат олеофилни или хидрофилни. Количественото определяне на олеофилните флуиди е направено чрез екстракция на СОЛ и твърдите остатъци с n-хексан, на общите флуиди – с ацетон, а съставът на флуидите е идентифициран с GM/MS анализ . Чрез тези характеристики, докторантката е установила , че и в двата случая количеството на флуидите в СОЛ е най-голямо поради присъствие на олеофили и хидрофилни природни вещества с цикличен характер в повърхностните слоеве на люспите. С повишаване на пиролизната температура са констатирани качествени и количествени промени в състава на флуидите, които са важна индикация за степента на термичната деструкция на лигнино-целулозния материал на люспите и химическата му трансформация. Най-общо количествените промени се изразяват в намаляване на олеофилните флуиди, за сметка на хидрофилната част, която нараства с покачване на температурата поради реакции на крекинг, кондензация, изомеризация и др. В олеофилния екстракт са идентифицирани високомолекулни алкани и разнообразни кислородсъдържащи структури, които с повишаване на температурата намаляват и изомеризират в съответни производни. Съставът на общите флуиди (ацетонов екстракт) се състои от киселини, феноли, естери и др. кислородсъдържащи съединения, както и от въглеродороди (алкани, циклани и арени). Наличието на такива структури в СОЛ е потвърдено чрез ИЧ- анализ, при които в СОЛ е констатирано присъствие на двете фази на SiO_2 (тридимит и крстобалит), карбоксилни групи, адсорбционни ивици на карбонилната $\text{C}=\text{O}$ група в кетони и алдехиди и характерна ивица на поглъщане за алифатни и др. въглеродороди. В спектрите на композитите В1-В4 с увеличаване на температурата тези ивици са по-слаби поради намаленото количество функционални групи. След екстракция на флуидите с ацетон е установено преобладаващо присъствие на аморфен SiO_2 и по-малко наличие на функционални групи CH_3 , CH_2 и $\text{C}=\text{O}$ от остатъчни органични съединения.

Разпределението на флуидите в порите на твърдите пиролизни отпадъци, преди и след екстракция с ацетон, е изследвано чрез живачна порометрия и анализ на диференциалните криви на разпределение на порите по диаметър. При това е доказано, че независимо от

екстракцията всички проби имат пори с размери в широк диапазон, като по-голямата част от тях са с диаметър в интервала 50 - 200µm. Като определящ параметър за ефективност на сорбентите, докторанткага приема наличието на пори с размер над 1µm, които след екстракцията с ацетон нарастват с 9% само за пробата пиролизирана при 480°C, което е индикация за нейната добре балансирана макроструктура.

Оценяването на пробите в качеството им на сорбенти за почистване на нефтени замърсители от водни повърхности е направено чрез определяне на сорбционен нефтен капацитет (СНК), хидрофобност и способност на конгломератите „ сорбент-нефт” да се задържат и плуват върху водна повърхност („буй-ефект”). СНК е определян по разработена от докторантката методика в зависимост от размера на частиците, респ. насипната плътност на сорбентите, влиянието на флуидите и количеството на олеофилните флуиди. Като нефтен продукт е използван парафинест Долнодобъннишки нефт с посочени в работата характеристики. При оценяване влиянието на размера на частиците са използвани 6 фракции с минимален размер под 0,4mm и максимален – над 2,0 mm. Установено е, че независимо от пиролизната температура максимален сорбционен капацитет се постига при размер на частиците от 1,2 до 1,6 mm, като относително най-висока стойност е показала проба В3. При изследване на „ буй-ефекта” на конгломератите „ сорбент-нефт” е констатирана високата им хидрофобност и способност да се задържат върху вода. Показано е, че екстракцията на флуидите с ацетон и н-хексан намалява СНК на сорбентите поради извличане на олеофилните флуиди (почувствително при екстракция с хексан). Благоприятното, но не решаващо влияние на тези флуиди върху сорбцията е потвърдено и при изпитване на моделни В3 проби с увеличено съдържание на олеофилни флуиди. Всички изходни проби са с относително висока хидрофобност, която слабо се влияе от пиролизната температура. Екстрахирането на флуидите води до намаляване на хидрофобността на сорбентите, което е по-голямо за проба В4, особено след ацетоновата екстракция на общите флуиди.. Посочената причина и обяснение на този факт може да се допълни и с намаленото съдържание на флуиди в тази проба (табл.14), които след екстракцията „оголват” повърхността на сорбента, който остава незащитен от водата.

Проведени са изследвания за установяване влиянието на гранулометричния състав, флуидите и плътността на нефтопродуктите върху кинетичните параметри на сорбцията на нефт от водна повърхност. За целта са използвани пиролизирани оризови люспи при 480°C (проба В3) и нефтопродукти с различна плътност (бензин, дизелово гориво, моторно масло М10D, лек и тежък нефт). Получените данни са обработени с линеен регресионен анализ за установяване пригодността на различни кинетични модели за описание на сорбционния процес. Показано е, че сорбцията адекватно се описва с кинетично уравнение от втори порядък за целия изследван диапазон от фракции и независимо от плътността на нефтените продукти. Чрез прилагане на дифузионния модел на Weber-Morris е доказано, че сорбцията протича предимно в кинетичната област, независимо от гранулометричния състав на пиролизираните люспи и плътността на нефтопродуктите. С хемисорбционния кинетичен модел на Elovich, Ангелова убедително е доказала влиянието на повърхностните функционални групи на флуидите върху сорбционния процес и неговото адекватно описание с уравнение от втори порядък.

Изследванията на инж. Ангелова върху сорбенти от пиролизирани оризови люспи за почистване на нефтени разливи са с научно- приложна значимост и приноси, които допълват и обогатяват знанията за химията и технологията на биосорбенти от растителни отпадъци. За пръв път са представени данни, които характеризират химическата природа на флуидите като продукт с функционално значение за ефективността на сорбентите от пиролизирани оризови люспи и неговата съвместимост с текстурните им характеристики .Новост в изследванията на докторантката е и установената възможност за прилагане на различни кинетични модели в изучаване на сорбционния механизъм на почистването на нефтени разливи, обогатена е

методологията на изследванията и нейната пригодност за охарактеризиране на сорбенти от всякакви растителни отпадъци.

По съдържанието и оформянето на дисертацията имам следните въпроси, например: Какво е количеството на люспите, подлагани на пиролиз?; При каква постоянна температура са построени сорбционните изотерми на фиг.46, стр.105?; В графичните зависимости фиг.49,52 и 54 защо ординатите са със стойности на адсорбирано вещество, а не с нефтен капацитет? Трябва ли данните от табл.24 за сорбционен капацитет да съответстват на тези от фиг.54?.

При писането са допуснати някои компютърни грешки, върху които няма да се спирам. Ще посоча само, че на стр.98 при проба В3 показателя намалява с 3%, а не до 3%, както е написано и на стр.95 ИЧ-спектърът не е с добро качество. По структурата на дисертацията намирам, че литературния обзор можеше да бъде по-кратък.

Общото ми впечатление от разработването на дисертационния труд е много добро. Докторантката успешно се е справила със задачите си, усвоила е редица химически и инструментални методи за анализ на сорбентите, показала е експериментални умения и способност за аналитично обобщаване на експерименталните данни. Направените изводи коректно отразяват резултатите от изследванията, но някои от тях можеха да бъдат обединени – напр.изводи 5 и 7.

Автореферат и публикации

Авторефератът коректно отразява резултатите от работата на докторантката. При окончателното му оформяне препоръчвам да бъде съкратен и да бъдат взети под внимание направените вече забележки.

Научната продукция на инж.Ангелова по дисертацията е с високи показатели и надхвърля нормативните и законови изисквания за докторска степен. В съавторство с научните си ръководители и други автори тя е публикувала общо 7 работи, от които 4 в списания с импакт фактор (2 в *Comptes Rendus de L' Academie Bulgare des Sciences*, 1 в *Chemical Engineering Journal*, 1 в *Analytical and Applied Pyrolysis*), 2 от публикациите са в университетското списание JCTM и една в *Nanoscience& Nanotechnology*. Участвала е с 8 постера в различни научни форуми, в т.ч. три конференции на млади учени, ХТМУ, две конференции с международно участие и др. пр ояви. Три от работите на докторантката са цитирани общо 11 пъти, като публикацията в *Chemical Engineering Journal* е цитирана 8 пъти от различни чужди автори. Посочените наукометрични данни са ясна индикация за качество и висока оценка на извършените от докторантката изследвания върху пиролизираните оризови люспи като сорбенти за очистване на нефтени разливи и тяхната научна, технологична и екологична значимост.

Познавам лично инж. Даниела Ангелова като студентка и по-късно докторантка в катедрата. През годините тя отлично се справи с учебните си задължения и успя успешно да приложи знанията и уменията си в разработването на дисертацията, прояви постоянство и завиден интерес към научните изследвания и показва качества на развиващ се млад учен.

Заклучение: Дисертационният труд на инж.Ангелова представлява задълбочено изследване на възможностите за получаване на сорбент от пиролизирани оризови люспи за очистване на замърсени водни повърхности с нефт и нефтопродукти. Докторантката е постигнала целта и задачите на дисертацията и е получила съществени резултати, които надхвърлят изискванията на нормативните документи на ЗРАС за исканата научна степен. Тези констатации и посочените по-горе приноси на изследванията ми дават основание убедено да предложа на Почитаемото научно жури да присъди на инж.Даниела Божидарова Ангелова образователната и научна степен „Доктор”.

София, януари, 2014 г.

Рецензент: