

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на научната и образователната степен „доктор“ по научната специалност “Технология за оползотворяване и третиране на отпадъци”

Автор на дисертационния труд: инж. МЕТОДИ КИРИЛОВ МЛАДЕНОВ

Тема на дисертационния труд: ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА ПЕПЕЛИ ОТ ТЕРМИЧНИ ПРОЦЕСИ ОТ КОМПЛЕКС „СВИЛОЗА”

Рецензент: проф. д-р ЕЛЕНА ИВАНОВА ЖЕЛЕВА

Докторантът инж. Методи Кирилов Младенов завършва като «инженер-еколог» и получава двете степени на висшето си образование – бакалавърска и магистърска, в ХТМУ, София през 2005 год. със специалност «Екология и опазване на околната среда». След завършване на висшето си образование работи за кратко време в ПГ по Екология и биотехнологии – гр. София, а след това последователно - в БАН – Институт по обща и неорганична химия и ХТМУ. В Химикотехнологичния и металургичен университет е преподавател по три дисциплини към Центъра по екология. В същото време участва в разработването и ръководи научни проекти на национално и международно ниво, участва в научни конференции и др. В същото време разработва и дисертационната си работа.

Има 13 бр. научни публикации в национални и международни списания и сборници, участвувал е в 13 конференции и симпозиуми. Има внедрена една разработка. Това показва, че инж. Младенов е един млад научен работник, който активно участва в научната работа на Университета си.

Дисертационната работа на инж. Методи Кирилов Младенов е разработена на 139 машинописни страници, включващи плътен машинописен текст, таблици, снимки, графики и схеми и списък на ползуваната литература. Дисертацията започва необичайно с литературно встъпление от Ст. Робев, което вероятно е мотивирало автора в научната му работа по оползотворяване на отпадъците като един неизбежен и тежък екологичен проблем, съпътстващ и древния и съвременния човек.

Основните глави са разпределени както следва:

- Введение – 2 стр, в което се представят предпоставките за разработването на работата – необходимостта от оползотворяване на твърдите отпадъци от комплекса „Свилоса“, гр. Свищов;
- 2. Литературен обзор – 36 стр. В тази точка докторантът представя състоянието на проблема с твърдите отпадъци от целулозно-хартиената промишленост и технологичното ниво на третиране на отпадъците у нас, в чужбина и в комплекса „Свилоса“. В тази част на дисертацията всъщност е представен обектът на работа – технологичните процеси, видовете отпадъци, третирането им и възможните методи за оползотворяването им. Обърнато е специално внимание на общата характеристика на пепелите, получавани от ТЕЦ и тези, получавани от изгаряне на биомаса, на тяхното химическо съдържание и

реакция. Въз основа на тези характеристики е посочено възможното им направление за оползотворяване и разпространение в околната среда. Посочени са и проблемите, които създават за околната среда и здравето на хората. Обзорът завършва с изводи, на основата на които авторът извежда като подточка 2.5. Основни цели и задачите на дисертационната работа. Те са пет, но от тях не личи къде е целта, а тя е ясно посочена в заглавието на дисертационния труд „Оползотворяване на пепели от термични процеси от комплекс „Свилоза“. Така че в тази точка са поставени задачите на работата. Мисля, че объркването произтича от начина на подреждане на дисертационния труд. Още в началото на докторантурата е формулирано заглавието на работата, което отразява научния проблем, който трябва да се разреши, т.е. целта на работата. След като е ясна целта, докторантът прави литературен обзор, в който установява до какво ниво е разрешен проблемът у нас и в световната литература, до колко е постижимо разрешаването му при наличното технологично ниво и познания. От тук произтичат и задачите на работата – да се постигне поставената цел и се разрешат проблемите чрез прилагане на знанията, получени от литературния обзор, чрез експериментална и аналитична работа.

- Третата част е озаглавена „Експериментална част“. Тя е най-съществената и най-голяма. В нея са описани отпадъчните продукти от производствената дейност на комплекса, използвани като суровини за производство на почвени подобрители, апаратурата и методи на работата, а същевременно и резултатите от анализите. В т. 3.1.1. са описани част от методите на работа - за пробовземане, за анализи на отпадъка и почвите според изискванията на нашите стандарти и наличната апаратура. Избраните методи са съвременни и дават необходимата достоверност за анализ на получените резултати. Към тази част имам една бележка: Методът на Кирсанов за определяне на усвоимите форми на фосфор се прилага само за кисели почви. За това по-подходящ е универсалният метод на Егнер Рийм, сега модифициран от П. Иванов и използван в акредитираните почвени лаборатории.

В тази част едновременно с описанието на експерименталната работа са описани както материалите на изследване, така и получаваните резултати от провежданите изследвания, изследванията на вече получените продукти като почвоподобрители и приложението им – чрез съдови опити за изпитване на качествата им. Обсъден е и еколого-икономическият аспект от оползотворяването на отпадните продукти - пепели и зелена луга, получени от производствената дейност на комплекс „Свилоза“.

- В част четвърта са направени обобщени изводи от експерименталната и цялата изследователска работа;
- библиография във връзка с работата – 9 страници, в която са представени 181 заглавия на кирилица и латиница (смесено);

Същността на аналитичната работата и получените резултати от изследването започва с характеристиката на отпадъчните продукти - изходни суровини за получаване на почвени подобрители.

Анализирани са някои агрохимични показатели на дървесната пепел и зелена луга – отпадъчни продукти в комплекс „Свилоза“ и на амониев сулфат – отпадък от сярочистката на газовете от ТЕЦ „Марица Изток 2“. Продуктите от двата производствени процеса имат коренно различни киселинни показатели, не съдържат тежки метали над допустимите за почвите (освен олово в пепелите – 99,7 mg/kg и цинк като неразтворим примес в амониевия сулфат – 963 mg/kg), не са засолени, но съдържат достатъчно хранителни елементи като амониев и нитратен азот, фосфор, калий, калций и магнезий. В същия контекст е анализирана и сива горска почва, която е послужила като основа за провеждане на съдовите опити. При съдовите опити е използван и пясък като добавка към почвата вероятно за подобряване на структурното ѝ състояние. За това той е пресяван и от него са използвани фракции с размер на частиците по-малки от 2 mm и 0,1 mm.

Съществена част от работата е представена в т. 3.2., в която са анализирани различните състави за получаване на почвени подобрители, методите за изследването им и резултатите от тези изследвания.

За получаване на почвени подобрители са използвани два вида основни смеси със съдържание на амониев сулфат и със сярна киселина. Вариантите с отпадни продукти и амониев сулфат са обозначени като серия С, а тези с отпадни продукти и сярна киселина в различни съотношения – като серия М. Вариантите от двете серии са приготвени в различни съотношения на добавените продукти. От анализите им става ясно, че смесите с добавка на сярна киселина са по-алкални от тези – с добавка на амониев сулфат. От този резултат докторантът прави изводът, че сместа от пепел от биомаса и зелена луга съдържа киселинно-разтворими компоненти, които с добавянето на сярна киселина се извличат.

В т. 3.2.2 са описани методите за гранулиране на смесите от двете серии – С и М, и изпитване на гранулите на якост на натиск, както и тяхното влагосъдържание. Чрез пресоване са получени и изпитвани два вида таблетки – с диаметър 2 cm и височина 1 cm и диаметър 1 cm и височина 1 cm за двата вида серии. Освен това е определено и влагосъдържанието на изпитваните образци. Установено е, че достигането на якост на натиск на таблетите от различните смеси може да се постигне в широк диапазон на изменение на началната влага, което позволява да се използват различни съотношения между влаганите компоненти. Смесите, получени на база пепел и зелена луга се характеризират с по-голяма течливост от смесите, в които като трети компонент участва и амониев сулфат.

Установено е също, че гранулите от серия М с добавяне на сярна киселина са с по-ниско влагосъдържание от тези от серия С, поради което не се нуждаят от допълнително сушене, но в същото време са и с по-ниски стойности за якост на натиск. Измерените стойности за статичната якост на таблетките, получени от смесите, съдържащи сярна киселина са близки до стойностите за статична якост на някои торове – гранулиран амониев сулфат, амониева селитра, обикновен двоен суперфосфат, нитроамофоска и др.

От получените данни за якост на натиск на гранулите от смеси от серия С за практиката се препоръчват тези от серия С5 и С8 и за практиката могат да бъдат препоръчани тегловни съотношения на влаганите компоненти (за продуктите от серии

C5 и C8) както следва пепел от биомаса: зелена луга: амониев сулфат съответно за C5 = 2,5:1,75:1 и за C8 = 2:1:1. Най-ниската влажност при тях е около 10%, но тя може и да се понижи.

При продуктите от смесите от серия М оптималното съотношение е при M5 (пепел от биомаса: зелена луга: сярна киселина = 3,7:2:1. Влагосъдържанието е малко по-високо, но е подобно на това в стандартните торове.

На посочените смеси е направен и диференциален термичен анализ, описан в т. 3.3. Чрез този анализ са характеризирани термо-физико-химичните свойства на предложените почвени подобрители. Представена е и апаратурата на която са направени анализите за таблетите от серия С и серия М. Изследванията са проведени при температурен интервал 10 – 1000 °С. със скорост на нагряване 10 °С. Термохимичната стабилност на получените продукти е важна за оценката на възможностите им за оценяването им като почвоподобрители. Анализите са представени чрез дериватограми за всички смеси. Данните показват, че промяната в съотношението между отделните компоненти в посока намаляване на зелената луга е свързана с понижаване на крайната температура на окисление на органичните вещества, внасяни с нея, което е свързано и с възможността за протичане на обменни взаимодействия при внасянето на амониев сулфат. Тези анализи дават възможност да се определят и оптималните съотношения на компонентите за получаване на продукти с необходимата термична стабилност и физико-химични свойства с цел използването им за различните типове почви.

Всички химични анализи и взаимодействия са представени таблично, термичните изследвания на продуктите от различните смеси - чрез дериватограми от комплексен термичен анализ. Получените продукти от серия М са подложени на термогравиметричен диференциален термичен анализ, при същите условия, както и от серия С. Данните са представени също графично за всяка смес от серията. Тази част от дисертацията изобилства от фактически материал от анализите, което показва задълбочен подход към разработването на проблема.

Основният извод от изследването на гранулирането и термичната стабилност на продуктите на основата на смеси от отпадните продукти от производствената дейност на комплекса „Свилоса“ – пепели от биомаса с добавка от амониев сулфат (също отпаден продукт от производство на електроенергия) и зелена луга или пепели от биомаса, сярна киселина и зелена луга е, че съществува възможност да бъдат получени продукти с необходимата якостна и термична стабилност, които успешно да се използват като подобрители за почвите.

Посочените изводи от изследванията са приложени в провеждането на съдов опит за оценка на агрохимичната ефективност на почвените подобрители.

Съдовият опит е проведен през вегетационния период на 2010 год. Като индикаторни растения са използвани два сорта пипер – „Сиврия СТ“ и „Софийска капия“. Съдовите опити са реализирани с продукти от смеси C5, C8 и M5, които са показали най-добри резултати от химическите и термичните изследвания. Отчитани са диаметър и височина на стъблото, общ брой листа и брой цветове чрез директни измервания и периодични отчети. До толкова, доколкото са необходими данни за

доказване на агрохимическата ефективност на почвените подобрители, докторантът е получил доказателствата си. Но от гледна точка на агрономическата стойност на проведения опит, той не може да се приеме като категорично доказателство, тъй като не е заложен целесъобразно. От данните, получени в края на опита става ясно, че праховите форми естествено дават по-бърз ефект. От опита се установяват оптимални норми, които благоприятствуват нарастването на диаметъра и височината на стъблото и по-ранния цъфтеж на експерименталните растения. И за двата сорта най-висока агрохимична ефективност се установява за подобрител С8.

В част 3.3. докторантът разглежда еколого-техничко-икономически аспекти на оползотворяването на пепели и зелена луга от комплекс „Свилоса“. Той отбелязва няколко перспективни направления за минимизиране на генерираните отпадъци чрез:

- оползотворяване на черната луга в производство на талов сапун и получаване от него на талово масло за каучуковата промишленост и изгаряне на органичната утайка;
- минимизиране на количествата на зелената луга чрез регенерация и втора употреба;
- оползотворяване на сулфатния лигнин чрез изгарянето му;
- изгаряне на корите и дървесните отпадъци за производство на електро- и топлоенергия;
- оползотворяване на пепелите от изгарянето на въглищата в ТЕЦ – в производство на цименто-пепелни и варо-пепелни смеси, леки зобавки в строителните изделия и строителството, производство на пепелно стъкло и пепелна вата, в производство на почвени подобрители, за извличане на тежки и редки метали и др.;
- чрез използване на отпадъците от целулозно-хартиеното производство – пепелите от изгаряне на дървесните отпадъци и зелената луга като суровинен ресурс за производство на почвени подобрители.

Предварителната оценка на производствата на комплекс „Свилоса“, изразена от докторанта, показва, че има възможност чрез оползотворяване на материалния поток от пепели, зелена луга и сгурии, да намали депонирането на повече от 90 000 тона годишно.

В пожелателен контекст докторантът счита, че за сметка на залесяване на закритите сгуротвали с енергийни култури и оползотворяване на утайките от новото стъпало на пречиствателната станция може да се повишат екологоикономическите показатели на комплекса, както и да се отчете определен социален ефект. Разширяването на производството на целулоза, оползотворяването на дървесните отпадъци чрез изгаряне, достигащо до 45 000 тона годишно ще позволи да се развие обща мощност до 32 МВт и да се достигне намаляване на парниковите газове, изразяващо се в 20 000 тона годишно въглероден диоксид. Усвоената и прилагана технология за производство на екобрикети от 11 960 тона/год. може да нарасне до 22 900 т/год.

Положителните резултати от изследването на възможностите за оползотворяване на пепелите от биомаса от настоящата дисертационна разработка

могат да бъдат тласък за разработване на технология за внедряване на предложените почвени подобрители на основата на пепелите от изгаряните дървесни отпадъци и зелената луга от производство на целулоза в други производства на комплекс „Свилоса“. Развитието на селското стопанство в райони с по-кисели почви могат да поемат голяма част от произвежданите почвени подобрители.

В дисертационния труд е представена и демонстрационна инсталация с примерна технологична схема за гранулиране на почвените подобрители. Направен е и икономически анализ на използването на този тип почвени подобрители при използването им в земеделието.

Дисертационната работа завършва с обобщени изводи, които в основата си показват, че за практиката могат да се препоръчат почвени подобрители получени при смеси на пепел от биомаса и зелена отпадъчна луга в присъствие на амониев сулфат, съдържащи 45-50% пепел, 25-35% зелена луга и останалото амониев сулфат, както и таблетки, композирани от пепел от биомаса: зелена луга: сярна киселина = 3,7:2:1 със съдържание на пепел 50%, зелена луга 40% и сярна киселина 10%. Вегетационният опит, макар и не особено коректен, доказва възможностите за приложение на получените почвени подобрители.

След критичния анализ на дисертационния труд може да бъде направено **заключението**, че работата на **МЕТОДИ КИРИЛОВ МЛАДЕНОВ** е разработена на много добро научно ниво, интелигентно и в съответствие с изискванията на нормативните документи. Представените приноси потвърждават и повдигат други важни за науката и практиката въпроси. Самият факт на предложението за намаляване количеството на отпадъците чрез оползотворяване на пепелите и други отпадни продукти от комплекса „Свилоса“ за получаване на почвени подобрители – материални продукти за повишаване на продуктивността на почвите е един голям научен принос както за химическата наука, така и за земеделието.

Исключвам обаче последните два приноса, тъй като вегетационният опит не е коректен и изведен до край, а за следващия – за еколого-технико-икономическата оценка, считам, че трябва да бъде по-ясно доказан. Тези въпроси трябва да бъдат изследвани в бъдещата научна работа на докторанта целенасочено и обвързани с целта и задачите на тематиката.

Към докторанта имам следните въпроси и бележки:

1. Литературният обзор почива на голям обем анализирана литература и технологии за производствените процеси, при които се генерират отпадъци у нас и в чужбина. Той обаче е по-скоро технологичен анализ на стандарти и производствени процеси, при които се получават и оползотворяват отпадъци, всяка част от който е независима една от друга, поради което често се губи насоката, към която е насочен. Някои от авторите са посочени с име и номер в библиографията или само с номер, или с научните степени и звания. Тази бележка не е съществена, но в бъдещата си работа ученият трябва да знае как се цитира.

2. Във връзка с първата бележка е и следващата: Цялостната работа би спечелила много, ако беше разработена в обичайната схема за всяка научна разработка, която почива на експериментална работа, а именно: Въведение; Цел и

задачи; Литературен обзор (литературна осведоменост по проблемите), ниво на разработвания проблем – важност и до колко е разработен у нас и в чужбина, необходимост от разработването му; Обекти и методи за работа; Резултати от изследванията; Дискусия върху резултатите, получени от експерименталната работа; Изводи. А в настоящата разработка непрекъснато се преплитат методите за изследване и резултатите от експериментите, поради което често се губи логическата нишка от наслагваните резултати.

3. В края на т. 3.2. докторантът прави извода, че сместа от пепел от биомаса и зелена луга съдържа киселинно-разтворими компоненти, които с добавянето на сярна киселина се извличат. Какъв ще бъде резултатът от внасяне на почвения подобрител от серията М, произведен със сярна киселина, който според данните от анализите е с $pH > 12,25$, т.е. подходящ е за кисели почви?

4. По-критично ми е отношението към изведения вегетационен опит. Този опит би трябвало да се проведе след сериозни консултации с почвовед. Още от началото на залагането му възникват въпроси:

➤ Защо като индикаторен вид е използван пиперът и то с два сорта? Защото много по-лесно щеше да бъде използването на обикновен райграс – той няма изискване за начало на засяването му, щеше да се следи нарастването му по височина, брой на откоси и нарастване на кореновата система. И без това не е получена никаква продукция от чушки, а само появата на цвят, което нищо не показва;

➤ Защо са използвани за толкова големи растения такива малки съдове. Пиперът достига височина 50 – 60 cm. Знае се, че всяко растение развива толкова дълбока коренова система, колкото е височината му. Значи по начало са заложили неблагоприятни условия за растенията

➤ Не е ясно от къде е взета почвата за вегетационния опит – отбелязано е, че е сива горска, но свойствата ѝ, описани на стр. 54, не отговарят на тези на сива горска почва – обемната ѝ плътност е $0,98 \text{ g/cm}^3$, съдържанието на хумус – 4,69, а pH – 7,83. Ако тя е взета от землището на гара Бов може да предположим, че е рендзина, т. е. хумусно-карбонатна. В този случай дали е подходящо подхранването ѝ с алкален тор? Това личи и по цвета на листата – те са жълто-зелени, което е характерно за растения, растящи при неподходяща алкалност на почвата (стр. 95).

➤ Времето на залагане на опита е твърде късно във вегетационния сезон – знае се, че разсадът за тези зеленчуци се приготвя през зимата, а през това време вече се очаква плодоносене.

Във връзка с това считам, че опитът е некоректен и предлагам на докторанта в бъдещата си работа по проблемите на производство на почвени подобрители от отпадни продукти да ползува консултации или да работи съвместно със съответните специалисти.

Въпреки направените бележки **оценявам високо работата на докторанта Методи К. Младенов**. За постигането на поставената цел той е направил достатъчно

по обем изследвания и анализи, които е обобщил в изводи в края на дисертационната работа. Критичното ми отношение към изведения съдов (вегетационен) опит не намаляват оценката ми за цялостната работа по дисертацията – тя почива на достатъчно много експерименти и анализи.

От представената дисертационна работа и списъка на научните публикации се вижда, че тя е **лично дело на докторанта**. Представени са 13 научни публикации, в 12 от които докторантът е водещ автор, а в една – на второ място. Участвал е в също в тринадесет конференции у нас, в Украйна, Румъния и Сърбия. В някои от тях е участвал с доклади, отразяващи резултати от дисертационния труд.

Характерът на изданията, в които са представени публикациите - части от дисертационния труд, са престижни и дават възможност за критично отношение на голям кръг от учени към работата на докторанта.

Представен е списък и на научно-изследователски проекти с участие на докторанта, от които един международен.

Има внедрена една разработка в „Елаците МЕД“ АД през 2011 година.

Няма представени данни за цитирания или използване на резултатите от изследванията на докторантската работа в практиката.

Авторефератът е разработен според изискванията и представлява кратко резюме на дисертационния труд, в който са представени основните положения от него чрез текстова част, таблици и фигури и може да бъде отпечатан.

В заключение като се основавам на:

- Добрата езикова и теоретична подготовка по време на докторантурата;
- Представените публикации в престижни издания и симпозиуми на основата не само на дисертационния труд, а и на други изследвания, близки до защитаваната научна специалност;
- Задълбочените анализи, направени от докторанта въз основа на подходящо избран методичен подход, на сериозните заключения и цялостното оформление на дисертацията си и въпреки направените забележки, които се надявам той да има пред вид в бъдещата си работа,

Считам, че **инж. Методи Кирилов Младенов се е справил успешно с поставената задача и препоръчвам** на Уважаемото Научно жури при ХТМУ след успешна защита да му присъди **научната и образователна степен „доктор“ по научната специалност „Технологии за оползотворяване и третиране на отпадъци“**.

01.04.2012 год.

София

С уважение:

(проф. д-р Ел. Желева)