

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р Емилия Флорова
ХТМУ, София, кат. „Инженерна химия”

върху дисертационен труд на тема:

**„Отстраняване на амониеви и фосфатни йони от водна среда
в динамични условия”,**

представен от **Надежда Иванова Танева**, докторант
на самостоятелна подготовка при катедра „Инженерна екология” на ХТМУ, София
за присъждане на образователна и научна степен **„доктор”** по научна специалност 5.13.
Общо инженерство (Технология за пречистване на води)
с научни ръководители:

доц д-р Николай Козарев и доц. д-р Соня Димитрова

Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата

Надежда Танева е родена на 24 март 1979 год. Завършва Английска езикова гимназия в гр. Русе през 1998 год. Притежава магистърска степен от 2004 год. от СУ „Св. Климент Охридски” по екохимия. От 2005 год. до сега Надежда Танева е преподавател в УАСГ, София.

Както се вижда от научните публикации и дисертационния труд, научните интереси на Надежда Танева са насочени в областта на пречистване на води от амониеви и фосфатни йони чрез адсорбция и йонен обмен с клиноптилолит.

Актуалност на проблема

При определени условия, наличието на амониеви и фосфатни йони във водоемите предизвиква усилен растеж на водорасли и други форми на водна растителност и като резултат се поражда нежелано нарушаване на равновесието за намиращите се във водната среда организми, както и влошаване на качеството на водите. Интензивното развитие на промишлеността и селското стопанство, както и концентриране на по-голям брой жители в големите градове утежняват проблема. В пречиствателната практика се прилагат различни методи за отстраняване на посочените йони. В представената работа е търсен алтернативен метод за пречистване, като за целта е разглеждана възможността за адсорбция и йонен обмен с такъв широко разпространен минерал, какъвто е природният зеолит, по-конкретно клиноптилолит. Актуалността на работата се състои в решаване на проблеми, свързани с опазване на околната среда, както и с използване на местен, евтин сорбент - клиноптилолит, известен с високата си избирателна способност спрямо NH_4^+ .

Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Представеният дисертационен труд се състои от 122 страници, съдържа 58 фигури, от които 53 в експерименталната част и 28 таблици - 23 в експерименталната част. Цитирани са 92 литературни източници. В него са включени въведение, литературен обзор, изводи от литературния обзор, цел и задачи на дисертационния труд, експериментални изследвания и заключение.

В литературния обзор, състоящ се от 7 глави, е направен задълбочен преглед на проблемите на замърсяване на природни води с амониеви и фосфатни йони в светлината на налични нормативни документи и европейски директиви. Разгледани са възможностите за отстраняването на тези йони, като специално за амониевите йони е

направен сравнителен анализ на известните методи, сравнени са предимствата, недостатъците и областите им на приложение. Изводите показват предимствата, които предоставя методът на адсорбционното и йонообменното извличане с клиноптилолит – природен зеолитен минерал, широко разпространен, включително и на територията на нашата страна. Дадени са характеристиките на природния клиноптилолит, възможността му за използване при адсорбция и йонен обмен, както и факторите, които влияят върху тези процеси, съгласно данни, цитирани в литературата. С оглед на подобряване свойствата на клиноптилолита са разгледани възможностите за неговото активиране и модифициране. При написване на литературния обзор докторантката е показала добра теоретична подготовка в областта на екологията и различните методи за пречистване на води, по-подробно на адсорбционния. Това се вижда от много точните изводи от обзора, въз основа на които са формулирани целта и конкретни задачи на дисертационния труд.

Експерименталната част е разделена на 6 глави. За целите на изследването, предварително от природния клиноптилолит са приготвени третиранни по определена методика форми, наречени в дисертацията „активирана” и „модифицирана”. Първата, обогатена чрез йонен обмен с натриеви йони се използва за извличане на NH_4^+ , а втората, обработена с алуминиеви или желязни съединения – за извличане на фосфатните йони. Направено е доста пълно охарактеризиране на изходния зеолит, на новополучените образци, както и на тези, наситени съответно с амониеви и фосфатни йони. Изследванията са базирани главно на съвременни инструментални методи, като атомно адсорбционна спектроскопия, комбиниран метод между индуктивно свързана плазма и атомно емисионна спектроскопия, рентгеноструктурен анализ, електронна спектроскопия, ИЧ спектри и БЕТ метод за определяне на специфичната повърхност на зеолита. Сорбционните/йонообменни изследвания са провеждани отделно за амониевите и отделно за фосфатните йони и са осъществяватни както в статични, така и в динамични условия. Определена е възможността за промяна на адсорбционната/йонообменна способност спрямо амониеви и фосфатни йони на природния клиноптилолит след предварителната му термична обработка. При извличане на NH_4^+ с т.нар. активиран клиноптилолит е изследвано влиянието на концентрацията на йоните в моделна смес, на твърдостта на водата, размера на частиците, температурата и рН на средата. При динамичните изследвания е определено влиянието на обемния разход на потока, на линейната му скорост, височината на колоната. Нещо много интересно и много важно от хидродинамична гледна точка при адсорбция на течности с неподвижен слой – изследвано е влиянието на посоката на потока спрямо земното притегляне, т.е. подаване във възходящ и в низходящ поток. Спазени са съотношенията за елиминиране на пристенния ефект. Провеждана е регенерация на зеолита и е определена възможността той да работи в многоциклов режим. На база на получените експериментални данни са тествани равновесните уравнения на Фройндлих и Лангмюир и са определени стойностите на техните параметри. Установено е, че изотермата на Лангмюир по-точно описва експерименталните резултати. За кинетиката на процеса, на база на метода на кинетичната памет е изказано предположение, че дифузията в порите е скоростноопределящият етап. За моделиране на изходните криви (по-точно за изчисляване само на времето на проскок) е използвано уравнението на Адам и Бохард, което не дава добро съвпадение с опитните резултати, особено при ниски времена на контакт и при вариране на дебита на потока.

На база на проведените експерименти за извличане на NH_4^+ са направени изводи, които могат да се обобщят по следния начин:

1. Равновесният капацитет в статични условия е определен да бъде 16 mg/g , докато при условията на провеждане на динамичните опити капацитетът достига едва 38 % от горната стойност.

2. Определени са оптималните времена на контакт за адсорбцията и за десорбцията. Те са съответно 3,5 и 2 min

3. При твърдост на водата над 6° капацитетът на зеолита намалява.

4. Клиноптилолитовият образец показва по-висок йонообменен капацитет когато е поставен в колона с по-малък диаметър. Този извод макар и формално в случая да е верен, е нелогичен и причината трябва да се търси не в диаметъра, а в недостатъчната височина на слоя, необходима за формиране на постоянен концентрационен фронт.

За тази част от дисертацията би могло да се запишат и други изводи, свързани с равновесните и кинетични параметри, влиянието на условията, както и резултати от регенерацията на зеолита.

Втората серия опити са аналогични на първата, но са проведени с цел изследване на сорбционната способност на т.нар. „модифициран” клиноптилолит по отношение на фосфатните йони. Модифицираните образци са активирани вече, т.е. съдържащи преимуществено натриеви йони, обработени с разтвори, съдържащи алуминиеви и железни соли.

Изследвана е възможността за адсорбция в статични и динамични условия. Изследвано е влиянието на концентрацията на фосфатни йони в разтвора, на температурата и рН на средата, на размера на частиците, а в динамичните експерименти и на обемния разход, височината на слоя и диаметъра на колоната, както и направлението на потока – възходящо и низходящо. Проведени са експерименти за определяне на степента на регенерация за алуминиевата форма. Даден е възможен химичен механизъм на процесите, протичащи при извличане на фосфатни йони с модифицирани образци. Отбелязано е каква е разтворимостта на получените химични съединения като функция на рН, което трябва да се съобразява, за да не се натрупват утайки в порите на зеолита. Равновесието е описано с уравненията на Фройндлих и Лангмюир, като е показано, че изотермата на Лангмюир съответства по-точно на експерименталните резултати, особено при адсорбция на фосфатни йони с алуминиевата форма. Изходните криви са моделирани с уравнението на Томас. Накрая на тази серия изследвания са дадени изводи, които могат да се обобщят по следния начин:

1. Установено е повишаване на сорбционната активност при модифициране на природен клиноптилолит с разтвори на алуминиеви и железни соли.

2. Определен е капацитетът при статични условия спрямо фосфатните йони да бъде 4,6 и 4 mg/g съответно за алуминиевата и желязната форма. В пълнежната колона, при условията на провеждане на експериментите капацитетът на алуминиевата форма е едва 12 % от статичния.

И тук би могло да се даде по-цялостно обобщение на получените резултати.

Проведени са експерименти за пречистване от амониеви и фосфатни йони на реални води. Инсталацията дава възможност за последователно отделяне на суспендирани и колоидно разтворени частици, фосфатни и амониеви йони. Изводите от получените тук резултати са логични – капацитетът на активирания зеолит спрямо NH_4^+ намалява вероятно поради конкуриращи ефекти от намиращите се в реалната вода други йони, а сумарният ефект спрямо PO_4^{3-} се увеличава, може би заради съутаяването им и отделяне като колоидни частици върху пясъчния филтър.

В последната глава от експерименталната част е описан опитът за реализиране на разтворите, получени след регенерацията на зеолитните образци. За целта се използва позната технология за получаване на струвит, който намира приложение за наторяване като фосфорен тор. Заслугите на докторантката са, че събира двата разтвора от регенерация на активирания и модифициран зеолит и при достигане на необходимите условия - концентрация на амониеви и фосфатни йони и рН се добавя стехиометрично количество магнезиев хлорид.

Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд

В последната част от дисертацията, озаглавена „Заклучение” са дадени изводите, формулирани от докторантката на база на получените експериментални данни и изчислените резултати.

Нормално е изводите да следват поставената цел и произтичащите от нея задачи на дисертационния труд, формулирани на стр.48.

В тази връзка отчитам, че липсват конкретни изводи за влиянието на условията при които е провеждан процеса – концентрация на йоните в разтвора, температура, рН, размер на частиците, скорост на потока и неговата посока, диаметър и височина на слоя, върху определените статични и динамични параметри на изследваните образци при извличане на амониеви и фосфатни йони.

В литературния обзор се цитират автори (стр.41), получили желязни модификации на клиноптилолит, като аморфни форми. В експерименталните изследвания, в частта за физикохимична характеристика на активирания и модифициран клиноптилолит не видях потвърждение за извода, направен в заключението, че и **модифицирането** на зеолита се извършва главно по йонообменен механизъм.

Изводът „Установена е възможността за повишаване на сорбционната активност на природен клиноптилолит по отношение на фосфатни йони чрез химично модифициране на неговата повърхност”, но от таблица 9 се вижда, че природният, както и термично активираният зеолит имат нулев капацитет спрямо фосфатни йони. Следователно трябва да се каже не повишаване, а създаване на сорбционна активност.

Няма извод за възможността и условията за едновременно отстраняване на амониеви и фосфатни йони от реални води.

Няма извод за условията, при които би могло да се оползотворят разтворите след регенерация.

Последният извод, представен в заключението за областите на приложение на модифицирания клиноптилолит би могъл да се възприеме само като препоръка. Той няма връзка с проведените изследвания и получените резултати.

Като недостатък може да се изтъкне непълното обобщение на получените данни, а в заключение да се каже, че записаните изводи (с изключение на последния) са научно-приложни.

Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Авторефератът се състои от 46 стр, включва 42 фигури и 21 таблици и отразява достоверно и пълно резултатите на дисертационния труд.

Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд

Резултатите от дисертацията са отразени в четири публикации – едната е в международно научно списание, където докторантката е единствен автор, втората е в българско научно списание, издавано от Българската асоциация по водите, третата публикация е отпечатан в пълен текст доклад, изнесен на международна конференция, отново свързана с проблемите на водите, четвъртата статия също би трябвало да бъде

отпечатан доклад от Юбилейна научна конференция на УАСГ, но в документите е представено само резюмето. В последните 3 публикации докторантката е в съавторство, но е на първо място в списъка, което показва определящото ѝ участие при изработване и публикуването им. Освен това в автореферата са описани 3 участия по темата в научни конференции. Документи за това не са представени.

Публикациите по дисертацията са в рамките на изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на научни длъжности в ХТМУ.

Критични бележки, коментари и въпроси

- Използвани са неправилни изрази, неточни формулировки, като напр.: „Процент на регенерация” (фиг. 35, 36, 51, табл. 5) вместо степен на регенерация; „чешмяна вода” (стр. 40); заглавието на фиг. 15 „Равновесна адсорбционна изотерма на йонообмен” - или е адсорбционна или йонообменна, не може да бъде и двете; „филтърно легло” (стр. 76, 97, 101) вместо адсорбционен слой; „пробив” (стр. 95) вместо проскок или време за защитно действие на слоя; динамични криви на насищане” (стр. 95, 98, 105) би могло да се каже ако се разглежда степента на насищане на зеолита, т.е. q/q_e ; Използваният термин (на няколко места в работата, а на стр. 34 дори като заглавие) „Скорост на насищане” в измерение BV/h , всъщност е обемният дебит.
- Неточни твърдения:
 - Заключение (стр. 51), че сумарното намаляване на съдържанието на калиевия, калциевия и желязния оксиди е равно на увеличаването на натриев оксид в активираната проба не е коректно, тъй като тук става въпрос за йонообмен на йони с различен заряд, а не просто на обмен на маса. В тази връзка смятам, че не е подходящо нарастването или намаляването на съдържанието на йоните или оксидите да се представя в проценти, защото това довежда до двусмислени твърдения. Например, на стр. 51 „активираният образец увеличава съдържанието на натриев оксид от 0,85% на 3,14% или с 2,29%” (а увеличението е почти 4 пъти).
 - Преценка за това, колко стръмни са динамичните криви и оттам извод за кинетиката на процеса не могат да са правят за частта от кривите до проскока (стр. 78). За целта е нужно да се разгледа кривата от проскока до насищането.
 - Не е коректно да се правят изводи при сравняване съвместно на резултатите от експерименти, проведени при различна скорост на потока (табл. 14) и различна височина на слоя (табл. 15). Според мен трябва да се сравняват отделно времето за защитно действие и отделно количеството на пречистената вода.
 - Използваният параметър „обем на слоя” (BV) е подходящ при определяне на адсорбционния/йонообменния капацитет за експерименти, провеждани както в статични, така и в динамични условия, но е крайно неподходящ при изследване динамиката на адсорбция, защото в него се маскира влиянието на производните му – сечение и височина на слоя. Първият параметър определя влиянието на производителността на колоната, респ. линейната скорост на потока, а вторият - височината на слоя. Височината е много важна за определяне на пространствено временното разпределение на концентрациите в двете фази, т.е. за динамиката на адсорбция.
- Допуснати са доста грешки, като например:
 - Има повторение в част от съдържанието до т. 4.2;

- В таблица 5 има очевидни сгрешени стойности за количеството Al_2O_3 и за загуби при наляване, а в таблица 6 – за количеството на Si и O;
- Грешно цитирани таблици - №2 вместо №6 и №17 вместо №14, грешно цитирана литература - 54 вместо 53;
- Измерението на капацитета във фиг. 15 стр. 65 наистина ли е mg/l , или е mg/g ?
- Във фигура 27 са сменени абсцисата и ординатата;
- Фигура 8 какво точно представя?
- Фигура 46 има заглавие: „Динамична крива на сорбция на фосфатни йони върху CLAl като функция от рН на елуата”, но това не е динамична крива, какво е?
- Фигура 52 има заглавие: “Продължителност на филтроцикъл за насищане на активиран и модифициран клиноптилолитов образец преди и след регенерация” – това ли е показано на фигурата?
- Под заглавието „Йонна сила на разтвора” в Литературния обзор всъщност е дискутирано влияние на конкуриращи се йони. Пак там под заглавието „Влияние на твърдостта на пречистваната вода” (подразбира се върху йонообменния капацитет на зеолита спрямо амониените йони) е представено влиянието на амониите йони върху извличането на Ca^{2+} при различна концентрация на последните;
- Липсват дименсиите за йонните радиуси (стр.52), липсва и описание на част от използваните обозначения, напр. тези от уравнението на Фройндлих. В модела на Adam и Bohart (стр.81) може да се каже по-точно, че C е текущата концентрация, а t – текущото време.
- Няма нужда времето на контакт да се дава едновременно в минути и в часове (табл.16);
- Под заглавието в експерименталната част „Влияние на температурата на водата върху **максималния равновесен** сорбционен капацитет на получените модификации” (стр. 93) за 20° C резултатите би трябвало да са – 4,6 mg/g за алуминиевата форма и 4 mg/g за фериформата, но на фигура 40 стойностите са около 2 mg/g - защо?
- При обсъждане на влиянието на височината на слоя (стр.100-101) се твърди, че при вариране на височината, капацитетът не се променя съществено, а количеството на пречистената вода се увеличава слабо. Данните, представени в табл.22 показват, че при увеличаване на височината на слоя около 3 пъти, капацитетът намалява 1,6 пъти и обемът на пречистената вода се е увеличил почти 2,5 пъти – според мен съществени разлики.
- Някои фигури не са номерирани, напр. на стр.108 и 113;
- В глава Литература - наредбите и директивите и други използвани документи трябва също да бъдат цитирани точно (литературни източници 2, 3, 11-14). Липсват цитирани страници на източници 43, 44, 56, 58, 73;

Въпроси:

1. Как са избрани условията за активиране, модифициране и регенериране? Не е цитиран никакъв литературен източник.
2. Какво точно отчитат геометричните съотношения D_R/d_p , H_R/D_R и H_R/d_p и ако едно от тях е спазено (както е в случая стр.81) това значи ли, че и другите са в норма и ако е така, защо?

3. Дали няма противоречие в твърдението на стр.76 „Тъй като лимитиращият стадии на йонообмена е вътрешнофазовата дифузия, големите скорости на потока не дават възможност за достигане на амониевите йони до вътрешните пори на частиците клиноптилолит и да се осъществи процесът”

4. Как може да се обясни промяната в характера на температурната зависимост при извличане на амониеви йони с „активирани” образци (фиг.20) - един е до 35° С и друг след тази температура, а съгласно литературните данни се очаква степента на йонообмен само да расте с повишаване на температурата?

5. Има ли данни за термичната устойчивост на природния зеолит? Нагриването до температура 900 ° С е твърде рисково и би довело до разрушаване на зеолитния кристал, а оттам и на йонообменната им способност.

6. Моделите за предсказване както на проскока, така и на цялата динамичната крива се извеждат при определени допускания за равновесието и кинетиката на процеса. В случая как са избрани моделът на Адам и Бохарт за моделиране на динамиката на процеса с активираната форма и този на Томас за модифицираната форма?

Лични впечатления

Нямам лични впечатления от докторантката.

Заклучение

Темата на дисертационния труд е актуална. Макар че извличането на амониеви йони със зеолити, в частност с клиноптилолит и дори с клиноптилолит от България да е многократно изследвана, докато по отстраняване на фосфатни йони информацията е оскъдна, в случая прави впечатление широкият обхват на извършените експериментални изследвания – разгледана е възможността да се извличат амониев и фосфатен йон както индивидуално, така и съвместно, в динамични и статични условия, при вариране на почти всички влияещи параметри. За целта е използван евтин сорбент след не много сложно химично третиране. Изследвана е регенерацията на използваните образци и възможността да се използват в многоциклов процес, както и евентуалното използване на промивните разтвори за получаване на минерел, използван за наторяване, т.е. има възможност резултатите от изследванията да намерят директно практическо приложение. За съжаление, не е търсено научно обяснение на много от получените резултати, а някои от дадените твърдения не са верни. Въпреки че в литературата има много изследвания по същата тематика, не е направено сравнение на получените резултати и не е търсено какво е мястото на настоящата работа сред тях. В оформянето на работата са допуснати много грешки.

Макар и с много резерви, давам **положителна** оценка на дисертационния труд и препоръчвам на Уважаемото научно жури след като изслуша представянето на дисертацията и отговорите на въпросите да прецени дали да присъди на **Надежда Иванова Танева** образователна и научна степен „**доктор**” по научна специалност 5.13. Общо инженерство (Технология за пречистване на води).

София
1.12.2014 г.

Рецензент: 
/доц. д-р Емилия П. Флорова/