

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на **Надежда Иванова Танева**
за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

Тема на дисертационния труд: „Отстраняване на амониеви и фосфатни йони от водна среда в динамични условия”

Рецензент: проф. д-р инж. **Петър Калинков**
Университет по архитектура, строителство и геодезия

1. Кратки биографични данни

Надежда Иванова Танева се дипломира през 2004 г. в Химическия факултет на СУ „Климент Охридски”, по специалността „Химия” и придобива професионална квалификация „Магистър по екохимия”. От 2006 г. до сега тя заема последователно длъжностите асистент, старши асистент и главен асистент към кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите”- УАСГ. През 2013 г. е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка при катедра „Инженерна екология” – ХТМУ по научната специалност 5.13. Общо инженерство (Технология за пречистване на води).

2. Обща оценка на дисертационния труд

Представеният ми за рецензия дисертационен труд съдържа общо 123 компютърни страници, 56 фигури, 28 таблици и 92 литературни източника, от които 18 български и 74 чуждестранни. Дисертационният труд е придружен от автореферат, списък на научните публикации, както и копия на самите публикации.

Актуалност на темата

Темата на дисертационния труд е актуална предвид замърсяването на водоизточниците – подземни и повърхностни с азотсъдържащи и фосфорсъдържащи вещества. Известно е, че акумулирането на съединения на азота, в т.ч. амониеви йони (NH_4^+) и ортофосфати в природни и изкуствени водоеми, постъпващи главно с недостатъчно пречистени индустриални, селскостопански и битови води, стимулира растежа на водните растения, развитието на водорасли, еутрофикацията като цяло и свързаните с нея негативни ефекти (намаляване на биоразнообразието, нарушаване на хранителната верига, промяна на физикохимичните характеристики на водните екосистеми). В тази връзка търсенето на по-ефективни методи и материали за осъществяване на добре познатите процеси за пречистване на води, както и на нови такива, е в основата на изследванията в областта през последните години.

Зеолитът – клинптилолит, обект на дисертацията, е един от известните природни сорбенти, който в естествена или модифицирана форма е способен да намали значително съдържанието на катиони, в т.ч. NH_4^+ , аниони и органични вещества във водна среда. Изследванията за подобряване на повърхностните

характеристики на клиноптилолита, както и повече информация относно възможностите за неговата регенерация, имат важно значение за повишаване на общата ефективност и екологосъобразност на сорбционния метод (йоннообменен и адсорбционен) и прилагането му самостоятелно или съвместно с други методи (физични, химични, биологични) за пречистване от природни и отпадъчни води.

Информираност по състоянието на проблема

Литературният обзор се базира на 92 литературни източника, една малка част от огромното количество научна информация (статии, патенти, книги) по темата. От включените в дисертацията литературни източници, 39 са публикувани след 2000 г. и 18 след 2010 г. В направения литературният обзор са разгледани различни аспекти, свързани с темата на дисертационния труд, като форми на биогенните елементи в природата, методи за отстраняване на амониеви и фосфатни йони от природни и отпадъчни води, йоннообменни и сорбционни свойства на зеолити, влияние на физико-химични и технологични фактори на йоннообменния капацитет на зеолит – клиноптилолит, методи за модификация, регенерация и оползотворяване на регенериращите разтвори.

Цялостният прочит на дисертационния труд оставя впечатление за добра осведоменост на докторантката в избраното научно-приложно направление. Основните ми бележки към обзора са, че макар и обширен, не е достатъчно задълбочен, като липсва и критичен анализ по отношение на съществуващите методи и технологии за пречистване на води, в т.ч. и сорбционни, както и на методите за модифициране на зеолити, особено тези които са използвани в разработката. Изборът на клиноптилолит за отстраняване на биогенни елементи оставя впечатлението по-скоро като предпочитание на докторантката, отколкото като аргументиран избор пред други адсорбционни и йоннообменни материали.

Въз основа на литературния преглед, докторантката прави изводи и формулира основната цел на дисертационния труд (стр.48), както и задачите, които разработва по-нататък последователно. Целта на дисертацията би могла да се формулира по-точно, а именно *Изследване на процеса на отстраняване на амониеви и фосфатни йони от водна среда с модифициран клиноптилолит.*

Методика на изследването

Като цяло избраната методика съответства на поставената цел и задачи на изследването. Използваните методи и постановка на експерименталната работа с изключение на тези използвани в т.3.3. Експерименти в широка колона, т.4.4.2. Влияние на височината на филтруващия материал и диаметъра на йоннообменната колона и гл.5. Сорбционни изследвания с реална вода съдържаща наднормени концентрации на амониеви и фосфатни йони, са правилни и може да се приеме, че осигуряват достоверност на получените резултати.

Изследвания и интерпретация на резултати

Резултатите от проведените изследвания са представени в Част II на дисертационния труд. Накратко основните изследвания се свеждат до:

- Получаване и физикохимична характеристика на използваните в разработката образци клиноптилолит.

Чрез химична модификация на природен клиноптилолит с неорганични соли са получени три вида образци, означени като активиран клиноптилолит -хомойонна натриева форма (ClNa), алуминиева- (ClAl) и желязна (ClFe) модификация. Промените в химичните и структурни характеристики на образците преди и след третиране, както и след насищането им съответно с амониеви и фосфатни йони, са характеризирани с помощта на съвременни физико-химични методи и инструментална техника. Установено е, че хомогенната Na форма се реализира главно за сметка на йонообменно изместване на калиеви, калциеви и желязни йони от обменни позиции, докато Al и Fe модификации се базират на по-сложен механизъм. Не е регистрирано образуване на самостоятелна фаза на йоните -модификатори.

- Изследвания за отстраняване на амониеви йони от моделна вода с активиран клиноптилолит в статични условия

В лабораторна система с рецикулация на моделната вода са получени равновесни и кинетични характеристики на процеса на отстраняване на амониеви йони с активиран клиноптилолит. За моделирането на равновесните данни са използвани известните модели на Фройндлих и Лангмюир. Оценено е влиянието на важни фактори като начална концентрация на амониеви йони, pH, твърдост на водата, температура и размер на частиците, върху статичния равновесен капацитет. Потвърдено е силното влияние на йоните на твърдостта (Ca^{2+} и Mg^{2+}), за които е добре известно, че макар и да се намират след NH_4^+ в реда на селективност, се задържат ефективно върху клиноптилолит. Определена е скоростната константа на йонообменния процес с използване на известния кинетичен модел за реакция от първи порядък и са приведени доказателства за вътрешнодифузионен контрол на процеса.

- Изследвания за отстраняване на амониеви йони от моделна вода с активиран клиноптилолит в динамични условия

В проточни лабораторни колони с неподвижен слой активиран клиноптилолит (ClNa) са получени динамичните криви на насищане и регенерация на амониеви йони. Установени са важни технологични параметри като продължителност на работа на колоната до пробив ($C = 0,5 \text{ mg/L}$) и скоростта на йонообменния процес. Оптималното време на контакт в колоната с неподвижен слой – 3,5 min е определено, чрез вариране на 5 височини на слоя ClNa и 4 линейни скорости на движение на пречистваната вода. На основа на данните от динамичните криви за три времена на контакт е осъществено моделиране на кинетиката на йонообменния процес в неподвижен слой. Определени са константите в BDCT модела, базиран на уравнението на Adam-Bohart.

Установени са някои работните параметри на регенерацията: концентрация, обем и скорост на регенериращия разтвор (NaCl , $\text{pH} = 10-11$) и оптимално време на контакт. Осъществени са 4 цикъла на насищане-регенерация, без влошаване работата на йонообменната колона.

- Сорбционни изследвания за отстраняване на фосфатни йони от моделна вода с модифициран клиноптилолит в статични и динамични условия. Регенерация на модифициран алуминиев клиноптилолит.

Сравнен е статичния равновесен капацитет на двете модифицирани форми клиноптилолит ClAl и ClFe в зависимост от началната концентрация на фосфатни йони, рН и температурата. Анализът на сорбционните изотерми показва близки стойности на максималния равновесен капацитет. Процесът е ендотермичен и протича най-добре при $\text{pH} \sim 6$.

На базата на получените динамичните криви в колона с неподвижен слой е установено, че оптимално време на контакт за сорбция на фосфатни йони и с двата слоя сорбент е 5 min, като алуминиевата модификация е по - ефективна. По-детайлното изследване на ClAl модификация в динамични условия включва оценка на началната концентрация на фосфатни йони, размера на фракцията и посоката на движение на водата върху работния динамичен капацитет. За начална концентрация на фосфатни йони 5 mg/L и височина на слоя модифициран клиноптилолит 0,26 m са определени параметрите в модела на Thomas, използван най-често за прогнозиране работата на колона с неподвижен слой. Установена е възможността за регенерация на наситената с фосфатни йони алуминиева модификация.

- Изследвания с реална вода и третиране на отработени регенериращи разтвори.

Ефективността на работа на модифицираните образци клиноптилолит е проверена с реална отпадъчна вода, съдържаща амониеви и фосфатни йони, суспендирани и органични вещества. Тук неправилно се използва термина „реална отпадъчна вода”, тъй като пробите са взети от река Перловска в която има замърсяване с битови отпадъчни води, но това не е отпадъчна вода в смисъла, който се влага в този термин. Използвана е лабораторна инсталация, включваща три последователно свързани модула: I -пясък, II -модифициран зеолит и III - активиран зеолит. Експериментът не може да се приеме за успешен поради много малката височина на клиноптилолита в колоната само 4 см и неизпълнение на изискването отношението на височината на слоя към диаметъра на колоната да е над 5, в случая то е 0,6.

По дисертацията могат да се направят следните критични бележки и коментари:

1. В обзора липсва задълбочен и критичен анализ на изложените методи и технологии на пречистване в резултат на който ясно да се открие и обоснове обекта на изследването и целите на дисертацията.
2. Липсва информация за природния клиноптилолит: находище, предварителната подготовка на взетата проба, важни физични характеристики (фракционен състав, обемна и специфична плътност, порестост, механична здравина – изтриваемост).
3. Не става ясно дали приложените методики за модифициране са собствени или се основават на литературни данни. И в двата случая обаче, остава открит въпроса за възпроизводимостта на образците, оптимизиране на условията и т.н. Ако методиките се базират на научни публикации, трябва да се цитира източника или източниците.

4. Сравняването на равновесни и кинетични характеристики на третиран клиноптилолит с тези на естествен клиноптилолит, както и с подобни данни от литературата, би открито ефективността на проведените модификации.
5. В т.2.3. стр.63 при построяване на равновесните изотерми на сорбция на амониеви йони по моделите на Лангмюир и Фройндлих, неправилно се прави извода, че модела на Лангмюир описва по-добре процеса, а в действителност коефициента на корелация при модела на Фройндлих е по-висок.
6. Не става ясно представената на фиг.18 зависимост за кинетика на йонообмен на амониеви йони при какви изходни данни и какви начални условия е получена, вероятно тя би следвало да е същата както графиката в червено представена на фиг.12 при $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$, но видимо не е?
7. С представените на фиг.19 графични зависимости, са приведени изследвания за така наречената „кинетична памет” или още „метод на прекъсването”. Липсва обаче поясняващ текст, кога в кой момент е правено това прекъсване и къде точно от графичните зависимости се вижда направеното заключение, че скоростта на йонообмен се увеличава отново от което следва едн какво си. Що се отнася до извода, че най-дребните фракции показват най-добър капацитет на задържане, това може да се каже и без изследвания, а и в обзора го има като резултат.
8. От прочита на цялата дисертация, както и от проведените статични и динамични изследвания не става ясно към какъв вид води е насочена дисертацията, битови отпадъчни води, или природни води съдържащи амоняк и фосфор. Така динамичните изследвания за отстраняване на амоняк са проведени при начална концентрация 20 mg/L , като избора е обоснован, че това е замърсяване характерно за битови отпадъчни води, в същото време експериментите са проведени до степен на отстраняване на амоняка $0,5 \text{ mg/L}$, което е допустимата концентрация за питейни води. При изследванията за отстраняване на фосфор, опитите са проведени при начални концентрации от 2 и 5 mg/L , далеч по-ниски даже от ПДК за съдържание на азот в отпадъчни води.
9. Всички експерименти (за отстраняване на амоняк, фосфор и опити с „реална отпадъчна вода”) проведени с лабораторна инсталация с така наречената от автора „широка колона” с диаметър 6,8 см, включваща три последователно свързани модула: I-пясък, II-модифициран зеолит и III - активиран зеолит не могат да се приемат за успешни поради много малката височина на клиноптилолита в колоната (само 4 см) и неизпълнение на изискването - отношението на височината на слоя към диаметъра на колоната да е над 5, в случая то е 0,6. Поради тази причина на стр.79 има странни обяснения, че в леглото на йонита се образуват въздушни канали по време на филтрация и изводи, че е по-ефикасно „клиноптилолитовия филтър” да се постави в тясна колона.

10. Неубедително и нелогично е обяснението, че при низходящ поток задържателната способност по отношение на фосфора е по-висока почти два пъти в сравнение с възходящия поток, тъй като се благоприятстват процесите на адсорбция и утаяване, за какво утаяване става въпрос и къде не е ясно. Ще отбележим, че при изследването по отношение задържането на амоняк са получени точно обратните резултати.
11. Нелогични са получените резултати при динамичните изследвания за задържане на фосфор - фиг.48, при които по-добра сорбционна задържателна способност е получена при фракциите с по-голям диаметър на зърната.
12. Изказвам съмнения по отношение на получените резултати за прогнозиране работата на сорбционната колона с използване модела на Томас, тъй като проверката показва, че не се получават желаните резултати.
13. Не смятам, че проведената регенерация на отработения модифициран в алуминиева форма клиноптилолитов образец е успешна при положение, че се изразходва около 60 BV регенериращ разтвор, а се пречистват само 84 BV.
14. Предвид забележка №9, на практика няма изследвания и получени представителни резултати с реална вода замърсена с амоняк и фосфор.
15. Частта третираща оползотворяването на регенерационните разтвори се нуждае от по-задълбочено изследване, тъй като липсват доказателства, че получения продукт е струвит.
16. Има известно подценяване на оформянето на дисертацията:
 - Равновесният капацитет Q_e е изразен в дименсия mg/L (фиг.15), което е неправилно.
 - Допуснати са повторения, (гл.1 Химия на биогенните елементи в т.ч. и трите подточки се повтарят два пъти в съдържанието), правописни, стилови и др. грешки.

3. Научни и научно-приложни приноси

Основните резултати на дисертационния труд са оформени като изводи в заключението на стр.114. Смятам, че те в общи линии отразяват правилно извършената от докторантката работа. С най-голяма тежест, макар в някой отношение третиращи спорни резултати, според мен, са приносите от 2 до 5. В синтезиран вид те се свеждат до теоретично и експериментално изследване и изясняване на параметри и закономерности на процеса на йонообменно отстраняване и регенерация на амониеви и фосфатни йони от водни разтвори с активиран и химически модифициран български клиноптилолит. Научните постижения на докторантката имат характер на обогатяване на нови и съществуващи знания и възможност за бъдещо прилагане на научните постижения в практиката.

4. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Представеният авторефератът (49 страници, 21 таблици и 42 фигури) по съдържание напълно съответства на резултатите в дисертационния труд. Считам, за

целесъобразно да се вземат под внимание критичните бележки, отнасящи се до техническото оформление на таблици, графики, номерация на фигури.

5. Публикации

Дисертационният труд е изграден върху 4 публикации, както следва:

- 1 самостоятелна статия в списанието *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*, 2012;
- 2 доклади в пълен текст с 1 съавтор, включени в материалите на Юбилейна научна конференция - УАСГ, 2007 и BALWOIS conference - Ohrid, 2010;
- 1 статия с 3 съавтори в списанието *Булаквa*, 2008.
- 4 участия в научни форуми с презентация

В тези публикации докторантката е на първо място. Няма данни за импакт фактор на списанията и забелязани цитати.

6. До колко трудът е лично дело на докторантката

В катедра ВКПВ има разработени и успешно защитени две дисертации свързани с биологичната регенерация на зеолит при отстраняване на амониеви йони от природни води и отстраняване на тежки метални йони от води със зеолитов ректор. Безспорно, те са били полезни за докторантката при разработване на дисертационен труд.

От личните ми впечатления за работата на гл. ас. Н. Танева в катедрата, мнението на доц Димитрова - един от нейните научни ръководители, както и от научните и публикации, в които докторантката е неизменно на първо място, мога да твърдя, че дисертацията е нейно лично дело.

7. Заключение

Считам, че направените изследвания и получените резултати в представеният дисертационен труд са недостатъчни и непълни, някои от проведените опити са неуспешни, а получените резултати и твърдения неверни. Дисертацията се нуждае от допълнителни изследвания и доработване и в този си вид не притежава необходимите качества и не отговаря на изискванията на Закона за развитие на Академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагането му и Правилника на ХТМУ за придобиване на образователната и научна степен „доктор”.

Предвид всичко изложено по-горе, не препоръчам на научното жури да предложи присъждането на научната и образователна степен „доктор” по научната специалност 5.13. Общо инженерство (Технология за пречистване на води) на гл.ас. Надежда Иванова Танева.

30.11.2014 г.

Рецензент:

проф. д-р инж. Петър Калинков