

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертация „ПРИЛОЖЕНИЕ НА МИКРОБИОЛОГИЧНИ КЛЕТКИ ЗА
ОБЕЗСОЛЯВАНЕ”,

представена от Йовелина Минкова Димтрова - докторант в катедра „ТЕХНОЛОГИЯ НА ВОДАТА, НЕОРГАНИЧНИТЕ ВЕЩЕСТВА И СИЛИКАТИТЕ” при Университет „Проф. д-р Асен Златаров”, за присъждане на образователна и научна степен „доктор” по научна специалност „ ТЕХНОЛОГИЯ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ВОДИТЕ”, шифър: 02.22.02

Рецензент: доц. д-р инж. Ангел Тодоров Звездов

1.Кратки биографични данни и кариерно развитие на кандидата.

Йовелина Минкова Димитрова е завършила Университет „Проф. д-р Асен Златаров”, Бургас през периода 2004–2008 год. специалност „Екология, Неорганична химия, Органична химия и е придобила квалификация „Бакалавър-еколог” ; през периода 2008 – 2010 год. е завършила в Университет”Проф. Асен Златаров”, гр. Бургас, специалност, *Пречистване на отпадъчни флуиди-води, Проектиране на пречиствателни станции, Водоподготовка*, и е придобила квалификация „Магистър-инженер”; за периода 2014 – 2018 год. е зачислена за редовна докторантура в катедра „ТЕХНОЛОГИЯ НА ВОДАТА, НЕОРГАНИЧНИТЕ ВЕЩЕСТВА И СИЛИКАТИТЕ” при Университет ”Проф. Асен Златаров”, гр. Бургас

2.Анализ на дисертационния труд.

Дисертационният труд на Йовелина Минкова Димитрова е насочен към изясняване и създаване на технология за обезсоляване на морска вода или друга вода с високо солесъдържание, която технология притежава потенциала да реши недостига на прясна вода, заплашващ почти половината от населението на света. Настоящите технологии за обезсоляване са енергоемки, което прави обезсолената вода прекалено скъпа като продукт. В предоставената ми за рецензия разработка са направени изследвания за използване на възобновяеми енергийни източници от органични отпадъци с оглед осъществяване на процес деминерализация на вода. По този начин системите за обезсоляване, използващи възобновяема енергия, са повече техникоикономически целесъобразни в сравнение с настоящите широко използвани традиционни конвенционални технологии. Проведените научно-изследователски експерименти представляват усилия да се изследва функционалността на биоелектрохимични системи за обезсоляване на вода, в които потреблението на електроенергия за обезсоляване от външен източник да бъде сведено до минимум, както и паралелно да се получава полезен продукт. Коментирани са процеса осмоза, който има позитивно участие в понижаването на солесъдържанието в единица обем от вода, чрез биоелектрохимични системи. Изследвани са конвенционална двукамерна и неконвенционална трикамерна, нова конструкция на биоелектрохимична клетка за обезсоляване на морска вода, извличане на биогенните елементи амониев азот и фосфати от отпадъчни води. Двата ефекта са изследвани както самостоятелно, така и протичащи едновременно в биоелектрохимичната клетка. Про работени и изследвани са възможностите и условията за извличане на азот и фосфор от отпадъчни води чрез получаване на флуид с високо съдържание на същите елементи в катодното отделение на биоелектрохимичната клетка, както и получаването на струвит директно в нея (продукт с агроприложение). Дисертационният труд съдържа богата, добре структурирана и подредена информация върху разглежданите проблеми, включващ 36 фигури и 7 таблици и са цитирани 176 литературни източници. В основната си

част литературният обзор е в пряка връзка с тематиката на дисертационната работа и илюстрира информираността и компетентността на докторантката по тематичното направление на дисертацията. В него е изяснена фактологията, че през последните години концентрирането на населението в градовете и благоустрояването им, развитието на промишлеността и селското стопанство довеждат до значително потребление на чиста вода. Едновременно с това се създават условия за образуване на големи количества отпадъчни води. Тази тенденция обуславя търсене и намиране на разумни и ефективни начини за тяхното пречистване и реизползваемост. В литературния обзор е отбелязано и коментирано доминиращото наличие на високосолени водоеми (със солесъдържание 34-35 g/dm³). Те действително са около 90 % от водата на планетата. Дефинирани са и коментирани познатите и прилагани досега методологични подходи за обезсоляване на вода, както и величината на получаваните битови, промишлени отпадни води и тези от животновъдството. Изяснена е и коментирана значимостта на биогенните елементи азот и фосфор в природния кръговрат (нитрификация и денитрификация на почвите), необходимостта и възможностите за извличане на фосфор и азот от отпадните води и тяхната приложност под формата на магнезиево-амониев фосфат хексахидрат (MgNH₄PO₄·6H₂O), познат под името струвит. Изведена е на преден план значимостта за алтернативните източници на азот и фосфор. В литературния обзор са отразени публикуваните данни относно възможностите на един относително нов подход за едновременно обезсоляване на високосолена вода и извличане на азот и фосфор от отпадните води чрез биоелектрохимични системи (БЕС), както и получаване на ползваема при този процес биоелектроенергия. Докторантката компетентно и аналитично коментира наличната в литературния обзор информация относно конвенционалните и нови тенденции за обезсоляване на високосолени води, извличане на азот и фосфор от отпадни води, както и мястото и ролята на биоелектрохимичните системи и електрогенните микроорганизми (стр.26-29) при тях. Коментирани са и микробиологичните горивни клетки (двукамерни и трикамерни) и тяхната приложност за обезсоляване на води. Потърсена е и е обяснена в сравнителен план аналогията им с електродиализните процеси, като е отразена значимостта на намаления разход за електроконсумация от външен захранващ източник (с 45 % по-малък разход на ел.енергия спрямо този при ел.диализа-стр.54). Отражена е техникоикономическата значимост на паралелното извличане на азот и фосфор, респ. получаване на струвит с агроприложност. На основата на компетентната аналитична оценка за наличните и цитирани в литературния обзор публикации, авторът правилно и целесъобразно дефинира целите на дисертационния труд (стр.40), които впоследствие осъществява, описва и коментира в експерименталната част на дисертационната си разработка.

В експерименталната част много добре са описани постановката на експериментите, методите и материали за създаването на опитни инсталации микробиологични горивни клетки (МГК), запълването на камерите, оптимизиращите параметри на процесите протичащи в тях, влияние стойностите на експериментиранияте резистори в електросхемата върху водопречиствателните и обезсоляващи процеси, величината на обемите в анодната, катодна и обезсолителна камери (стр. 41-56). Показани са схеми (фиг.9) и е описана сравнителната характеристика относно функционалността и степента на обезсоляване на водата чрез микробиологични горивни клетки само с електродиализни мембрани и с наличие на осмотична мембрана. Показани са и коментирани в сравнителен план процеси на обезсоляване чрез МГК при биотичен и абиотичен режими, като и при отворена и затворена верига (стр.59-65). Критично е отразен факта, че обезсолителният процес при тази технологична методология е много бавен процес (десетки часове, експеримент достигащ до 264 часа-стр.60), което обуславя необходимост от съдове с много големи обеми при приложност на този метод като предпочитващ преди

конвенционално ползваемите понастоящем обратноосмозни и/или електродиализни, респ. йонообменни технологии.(стр.66).

В експерименталната част и коментарът на експерименталните резултати е отразена и изследвана възможността за постигане на мултиефекти при приложението на МГК за пречистване на отпадни води и обезсоляване на високосолени-морски и океански води (стр.68-72). Описана е серия от експерименти, разглеждащи едно по-обширно приложение на микробиологичната горивна клетка в процес на обезсоляване. Само чрез една такава система едновременно биха могли да се постигнат няколко ефекта са: пречистване на отпадъчни води, деминерализация на реална морска или океанска вода (от Черно море, Бургас) и получаване на полезни съединения (като например струвит).

В техникоикономически план е отбелязано, че съществуващите технологии за пречистване на отпадъчни води (основно базирани на аеробни процеси) и за деминерализация на морска вода чрез мембранни процеси (обратна осмоза и електродиализа) са много енергийно консумативни. Тяхното приложение е свързано с високи експлоатационни разходи. Те се провеждат основно като отделни методи и на различни места, а това обуславя неефективна употреба на площи и човешки ресурси. Чрез предоставения ми за рецензия дисертационен труд е предложен алтернативен подход за паралелно анаеробно пречистване на отпадъчни води и обезсоляване на високосолена морска вода. Разработена е система за едновременно пречистване на отпадъчна и обезсоляване на морска вода, която може да бъде екологично позитивен и технологически интересен методологичен подход, евентуално заместващ настоящите технологии. Отбелязано е, че публикуваните напоследък в това тематично направление материали показват, че тези системи получават все повече научноизследователско внимание.

Отразени са и коментирани експерименти за извеждане на магнезиеви катиони (Mg^{2+}) от средната камера, където е разположена реална морската вода, през катионообменна мембрана в катодното пространство на МГК. В трикамерната МГК, рН на катодита, който в случая е богат на амониев азот и ортофосфати, се повишава. По този начин могат да се създадат условия за утаяване на струвит в катодната камера на МГК.

В дисертационния труд е показана експериментираната лабораторна микробиологична горивна клетка за обезсоляване (Фиг.15) състояща от анодна, обезсолителна и катодна камера и фактическата постановка на експеримента. Трите камери са разделени една от друга с анионообменна и катионообменна мембрани. Катодът е изработен от въглеродно платно. Анодът представлява въглеродна четка. Посочени са вместимостите на анодното отделение (40 cm^3), на катодното (50 cm^3) и на средната/ обезсолителна камера (30 cm^3). Анолитът съдържа хранителна среда и посявка от анаеробни електрогенни бактерии. Средната камера е запълнена с морска вода (Черно море, Бургас) и в катодното отделение се внася синтетичен разтвор, съдържащ амониев хидрогенфосфат (1.65 g./dm^3). Отбелязано е също така, че процесът обект на изследването е твърде времеемък и се осъществява за период от 192 часа при работна температура през време на експеримента в диапазона $18-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Проведени са последователно експерименти при три различни външни електросъпротивления (1Ω , 100Ω и 1000Ω) свързани към системата, с една и съща трикамерна МГК. Електросъпротивителният товар на резисторите е избран въз основа на следните критерии:

- 1Ω е използван с цел симулиране на режим „при висок ток“ в системата, но не се очаква висока степен на обезсоляване;
- 200Ω е използвано в подобно изследване и близко по стойност на това използвано в предишните изследвания на изследователския екип;

- 1000Ω е използвано в множество проучвания от литературата, експериментирано е и от дисертанта и при него се очаква най-висока степен на обезсоляване, тъй като е най-близко по-стойност до вътрешното съпротивление на клетката (от порядъка на 2.2-2.5 kΩ).

Авторът е съобразил, че прекалено високото външно съпротивление би намалило ефекта на обезсоляване в системата, тъй като полученият биоелектропотенциал ще клони към 0V. Използвайки различни електросъпротивления, докторантката е направила сравнение в производителността на МГК при включен различен външен електросъпротивителен товар. Отразени са и резултати относно промяна в концентрациите на амониев азот и ортофосфати в катодната камера на изследваната МГК от достатъчен брой проведени експерименти при всеки от свързаните резистори. Отразените в дисертационната разработка резултати показват, че е възможно получаване на струвит, което е „бонус“ феномен, паралелен с основния целеви обезсолителен процес. Това, както е отбелязано от докторантката е приносен елемент на разработката.

3. Публикационна дейност.

Представените публикации във връзка с дисертационния труд напълно отговарят на изискванията в Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в У-т „Проф. д-р Асен Златаров”- гр. Бургас

Част от резултатите по дисертационната изследователска работа са публикувани в четири статии, три от които на английски език, в списания с импакт фактор (Journal of Materials and Environmental Sciences , 2016 год.); Journal of Chemical Technology and, Metalurgy, 2018 год.; Oxidation and Communicationsa, 2018 год) и една на български език в Сборник Научни трудове на Русенски Университет, том 55 серия 10.1., 2016 год..

Статиите са в съавторство, като в две от тях Йовелина Минкова Димитрова е на първо място, което потвърждава нейното доминиращо изследователско участие. Представени са и участия с научно-изследователски доклади в пет научни конференции с международно участие, в които докторантката Йовелина Минкова Димитрова е на първо място в изследователските екипи и е докладчик .

Част от научно-изследователската работа на Йовелина Минкова Димитрова е свързана с участието и в научно-изследователски проекти по направление „Научна и художествено-творческа дейност” към Университета и частично участие в изследователска работа за проекти с международно участие. Авторефератът е в обем 34 страници и е със структура и съдържание, съответстващи на раздела от дисертацията „Експериментална част” с обсъждане на резултатите.

В направените изводи напълно са отразени постигнатите резултати. Дисертационната разработка представлява един сериозен научно-изследователски труд, изпълнен с методична последователност и правилно интерпретиране на достиженията по дисертационното тематично направление отразени в световната научна литература и научна практика.

4. Приноси на дисертационния труд

Към най-значимите приноси на дисертационния труд, според мен, могат да се дефинират няколко основни, както следва:

- Установено е, че при използване на морска или друга вода с високо солесъдържание при процес на обезсоляване с микробиологична горивна клетка се наблюдава частично обезсоляване на водата. Този подход би могъл да се използва за предварителна (частична деминерализация) на морска преди прилагане на конвенционални методи за мембранна деминерализация (обратна осмоза или електродиализа, респ. йонообменна дейонизация).
- Проектирана, изработена и експериментирана е иновативна конструкция на трикамерна БЕС (биоелектрохимична клетка, БЕК), съдържаща две последователно

свързани анодни отделения и едно катодно разположено между тях. Предимство на тази конструкция е съотношението анолит:католит до 5:1, с което се повишава производството на клетъчна ел.енергия. Наличието на две въглеродни четки като аноди благоприятства повишаване на броят електрони, отделени при разграждането на органичните вещества. Чрез евентуално внедряване на такава технологична биоелектрохимична клетка (БЕК) ще има реализирани четири позитивни технологични елемента: пречистване на отпадъчни води; производство на електроенергия; обезсоляване на високосолени води в определена степен при намалена степен на енергоконсумация; получаване продукт (струвит) с агроприложение, т.е това е обещаващ ниско-енергиен технологичен метод за частично обезсоляване на вода с допълнителни позитивни технологични феномени.

- В резултат от няколко експеримента е установено, че в БЕК (състояща се от две свързани анодни отделения и средно катодно отделение), степента на преминаване на амониев азот и ортофосфати в катодния разтвор е съответно над 70% и над 90% респективно. Това позволява утилизация на тези биогенни елементи под формата на струвит за агроприложност.
- Установено е, че с биоелектрохимична клетка може да се постигне пречистване на отпадъчна вода и получаване на католит с високо съдържание на $\text{NH}_4\text{-N}$, O-PO_4 , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Cl^- , но с ниско съдържание на органични вещества (т.е. понижена стойност на ХПК).
- Установено е, че използването на реална морска луга като катоден разтвор в БЕК увеличава преноса на амониеви и фосфатни йони през йонообменните мембрани и води до повишаване на католитното рН над 7.5, като по този начин се създават по-добри условия за директното утаяване на струвит в биоелектрохимичната клетка.

5.Забележки и препоръки

В заглавието на разработката следва да се добави за обезсоляване на какво става въпрос, т.е думата „вода”, защото в житейската битова или промишлена практика може да са необходими и се извършват обезсолявания на различни продукти (млечни; органично-биологични флуиди и др.).В текстовата част има определена терминологична смесваемост на понятията относно процесите на обезсоляване. На някои места в текста се заявява, че чрез процеса осмоза се обезсолява вода. В конкретния случай това не е съвсем така, защото процесът обезсоляване фактически е процес на дейонизация (извеждане на йоннообразованите вещества от обработваемата воднодисперсна система). В тази разработка това е само процес на разреждане поради осмотично преминаване на вода от камерата с по-ниско солена вода в тази с по-високо солесъдържание поради тенденцията за изравняване на осмотичните налягания в двете разделени с осмотична мембрана камери (основният принцип на осмозата). Специфичната ел. проводимост се понижава, но не защото са изведени йони от водата, а защото тя е разреждана. В науката за водообработката е известно, че обезсоляване (дейонизация) на водата се реализира не чрез осмоза, а чрез обратна осмоза (мембранен процес, при който под въздействие на приложено външно налягане по-голямо от осмотичното на дадена вода, водните молекули принудително минават през подходящата като поръзност мембрана, под формата на т.н пърмиет, а останалата част от водата непреминаваща през мембраната е т.н режект (концентрат). Предполагам, че тази терминологична смесваемост е техническа случайност, а не отсъствие на познание за мембранните водоподготвителни процеси. Независимо от това, все пак целта на експеримента да се получава вода с по-ниско солесъдържание в единица обем е постигната: частично чрез електродиализен процес (без външна ел.енергия) и частично поради разреждането.

Като препоръка за докторантката-изследовател и автор на рецензирания от мен дисертационен труд се надявам, че в бъдещата си изследователска активност ще продължи работа в същото направление, с оглед оптимизиране параметрите на този процес (ускоряване на процесността за по-малко време; преминаване от чисто лабораторни към пилотни, полупромишлени изследователски апаратурни решения, внедряване и т.н.)

6. Заключение: Дисертационната работа на Йовелина Минкова Димитрова е свързана с решаването на важни проблеми, които стоят пред съзидателите и анализатори при осигуряване на качествени водообработващи технологии и решаване на екологични проблеми. Тя представлява едно задълбочено изследване на възможностите за създаване на нови екологично значими и ефективни методи за обработка на отпадъчни и / или високосолени води. В процеса на разработване на дисертацията си докторантката е разширила и задълбочила своите знания в областта на водообработката с използване на различни технологични подходи, апаратурни мембранни решения, екологичносъобразни ефекти и др. Придобила е умения да събира и обработва научна информация, да планира и извършва експериментална дейност, да анализира и обобщава получените резултати. По начина на разработване, структура, обем и съдържание, и постигнати научно-приложни приноси, предоставената ми за рецензия дисертационна работа отговаря на изискванията за докторска дисертация от Правилника на Университет „Проф. д-р Асен Златаров” - Бургас за приложение на Закона за висшето образование, респ.раздела за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности, което е основание да предложи на Уважето Научно жури да оцени положително научния дисертационен труд и да присъди на Йовелина Минкова Димитрова образователната и научна степен „доктор” по научна специалност „ТЕХНОЛОГИЯ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ВОДИТЕ”, шифър: 02.22.02.

18.02.2019 год.

Бургас

РЕЦЕНЗЕНТ:.

/доц. д-р инж. А. Звездов/

Подпис заличен,

чл.2 ЗЗЛД