

Рецензия
на дисертационен труд за присъждане на ОНС „доктор“
по „Екология и опазване на екосистемите“,
в професионално направление 4.4. Науки за Земята

Тема: *„Сорбция на арсен върху железни хидрооксиди, като механизъм за намаляване на експозицията на речните екосистеми към токсичния елемент“*

Докторант: магистър инженер Ивелина Живкова Мотева

Ръководител: доц. д-р Пламен Георгиев

Рецензент : проф. д-р Мариана Генова Дончева – Бонева,

Катедра „Екология, опазване и възстановяване на околната среда“

Факултет по екология и ландшафтна архитектура при Лесотехнически университет

Рецензията е изготвена на основание на решение от Първо заседание на Научното жури, утвърдено със заповед № Р - 769 от 19.10.2022 г. на Ректора на МГУ „Св. Ив. Рилски“, състояло се на 4.11.2022 г.

Общи сведения за процедурата и представените материали

Докторантката Ивелина Живкова Мотева, през 2010 г., придобива образователна степен „бакалавър-инженер“ по специалност „Екология и опазване на околната среда“, а през 2012 г. „магистър-инженер“ по специалност „Пречистване на водите“ в МГУ „Св. Ив. Рилски“ с отличен успех. В периода 2012-2017 г. работи последователно като експерт в отдел „Мониторинг на водите“ към ИАОС – МОСВ, консултант еколог към „ВАНГ“ – ЕООД, гр. Бургас и „Евро Алианс Инженеринг“ АД.

През 2015 г. магистър-инженер Ивелина Мотева е зачислена като редовен докторант към катедра „Инженерна геоекология“, Геологопроучвателен факултет на МГУ „Св. Ив. Рилски“ по професионално направление 4.4. Науки за Земята, докторска програма „Екология и опазване на екосистемите“ със заповед № Р-233/23.02.2015г. на Ректора на МГУ. По време на обучението си докторантката е положил всички изпити, включени в индивидуалния учебен план (Екология и опазване на екосистемите, Числени и статистически методи в екологичните изследвания, Оценка на въздействието върху околната среда и Английски език). Изпитите по дисциплините за специалността са взети с отличен успех, а по чужд език мн. добър. Докторантката е отчислена с право на защита със заповед на Ректора № Р- 374/29.04.2021г.

Дисертационния труд е разгледан и обсъден на разширен катедрен съвет от 14.10.2022 г., като е взето решение да се даде ход на процедурата. По процедурата за защита докторантката е представила следните документи:

- Автобиография – CV;

- Заповед на ректора за утвърждаване на състава на научно жури за публична защита на дисертационния труд;
- Заповеди за зачисляване за редовна докторантура;
- Заповед за отчисляване от докторантурата;
- Удостоверение за положени изпити;
- Дисертационен труд за присъждане на ОНС „доктор“;
- Автореферат на дисертационния труд;
- Списък и копия на публикации, свързани с дисертационния труд;
- Приноси на дисертационния труд;
- Дипломи за придобити ОКС „бакалавър“ и „магистър“
- Протокол от решение на разширен катедрен съвет, даващ ход на процедурата по защита на дисертационния труд и др.

Актуалност и значимост на разработвания научен проблем

Арсенът е широко разпространен елемент в околната среда, като основният му резервоар е в литосферата (в глинести седиментни скали, шисти, фосфатни скали, магмени скали и др.). Същевременно под действие на редица природни процеси (изветряване на скалите) и антропогенни дейности (добив на цветни метали, производство на енергия от изкопаеми горива, използване на арсенсъдържащи препарати в растителната защита и др.) арсенът постъпва във въздуха, водите и почвите. Попадайки в околната среда и превръщането му в мобилни токсични форми го прави опасен не само за абиотичните компоненти на екосистемите, но и за биотичните, като пренасянето му по хранителната верига създава и значителен риск за здравето на човека, а Световната здравна организация го включва към групата на веществата с канцерогенен ефект. Един от световните проблемите на миналото и настоящо столетие е замърсяване на водите с арсен, като високи концентрации са установени в някои райони на страни като САЩ, Китай, Чили, Бангладеш, Тайван, Мексико, Полша, Индия и др., вкл. и в България. За решаване на проблема в практиката са се утвърдили редица методи и технологии за пречистване на водите от арсен чрез коагулация, варуване, чрез използване на сорбенти и др. като във всички случаи ефективността зависи от факторите на средата, в която протичат процесите.

В настоящия дисертационен труд е изследвано влиянието на различни фактори и процеси при пречистване на води замърсени с арсенатни йони до ниво по-ниско от допустимото, посредством имобилизацията им върху железни хидроксида. Целта е да се предложи ефективен и с ниска себестойност метод за пречистване на замърсени с арсен води. Всичко това определя актуалността, както и научната и практическа значимост на дисертационния труд.

Обща характеристика и структура на дисертационния труд

Дисертационният труд е написан на 164 стр., в т.ч. 27 фигури, 41 таблици. Литературата включва 205 бр. специализирани източници, от които над 95% са на латиница. От литературните източници 58 % са публикувани след 2000 год. в т.ч. 24% последните 10 години.

Дисертационният труд е структуриран в 5 основни раздела:

Литературен обзор. Представена е литературна справка относно кръговрата на арсена и разпределението му в различни компоненти на екосистемите, процесите на адсорбция, десорбция, окисление и редукция на арсена и прилаганите методи за пречистване на води от арсен. За добрата усвещеност и познаване на проблема от докторантката свидетелства и броя цитирани литературни източници. Литературният обзор съставлява около 29% от дисертационния труд.

Цел и задачи. Ясно формулирана цел – да се избере достатъчно ефективен и с ниска себестойност метод за пречистване на води от арсен. За изпълнение на целта са поставени 10 задачи, които са прецизно и изцяло изпълнени, за което свидетелстват и постигнатите резултати.

Материал и методи. В този раздел са представени данни за химичния състав на водите и разтворите, използвани при изследванията, както и условията при които са проведени. Описани са подробно методите, приложени за изпълнение на задачите. Този раздел съставлява около 15% от дисертационния труд.

Резултати и дискусия: Представени са резултати от проведените изследвания върху: Сорбцията на арсен върху повърхността на гьотит и хематит при условия на разбъркване и ниска плътност на пулпа, и в зависимост от киселинността на средата; Десорбция на арсенатни йони от повърхността на гьотит и хематит, в зависимост от десорбиращия разтвор; Утаяване на желязото под формата на гьотит и хематит от разтвори, образувани при биологично излугване на медни шлаки и определяне на оптималните условия за получаване на подходящ сорбент. Проучено е влиянието на начина на внасяне на алкализиращ разтвор, температурата на средата, при която протича процеса и концентрацията на внесените зародиши върху утаяването на желязото като гьотит и хематит; Адсорбция на арсенатни йони върху повърхността на гьотит при непрекъснат режим на работа. Проучването е проведено чрез сорбционни колони, запълнени с кварцов пясък, върху повърхността на който е отложен гьотит. Определена е зависимостта на адсорбцията на арсен от дебита на постъпващия разтвор и височината на сорбционната колона, при постоянни рН, температура и концентрация на арсен; Сорбция и съутаяване на арсен при процесите на окисление и хидролиза на желязото от кисели дренажни води, с отчитане влиянието на различни фактори върху процеса; Фракционния състав на арсена в образуваните утайки на желязото в зависимост от условията на образуването им;

Токсичността на води замърсени с арсен, с нарастващи концентрации, върху видове от р. *Daphnia*.

От получените резултати докторантката установява следното:

- върху ефективността на сорбция на арсенатните йони върху повърхността на гьотит и хематит силно влияние оказва киселинността на пречистваните води, а гьотитът е по-добър адсорбент в сравнение с хематита, като потвърдителен резултат е получен и от приложеното уравнение на Лангмюер;
- значително по-ефективен е механизмът на десорбция в резултат на разкъсване на връзката между арсенатните йони и хидроксилните йони от повърхността на гьотита, (протичащо при кисело рН) в сравнение с процеса на анионообмен, протичащ при алкално рН. Кинетиката на адсорбцията/десорбцията върху/от повърхността на гьотит и хематит е определена чрез уравнения от псевдо първи и псевдо втори порядък.
- ефективността на пречистване на водите от арсенатни йони при непрекъснат режим на работа не е линеен процес, а в пряка зависимост от обема замърсените води, постъпили в сорбционната колона, както и от височината на сорбционната зона в нея и дебита на постъпващите разтвори. Съдържанието на замърсителя в колоната при равни други условия нараства с увеличаване височината на адсорбционния слой или при намаляване дебита на постъпващите разтвори.
- моделите (Бохарт-Адамс, Йон-Нелсън, Волборска, Томас), приложени за определяне на параметрите, характеризиращи адсорбцията показват, че дебитът на замърсените води и височината на сорбционния слой определят концентрацията на насищане и скоростните константи на сорбция на арсенатни йони върху повърхността на гьотит. Резултатите получени чрез прилагане на моделите на Йон-Нелсън и Томас са най-близки до стойностите определени при изследването и са подходящи при моделиране на процеса на пречистване на арсен чрез сорбция при непрекъснат режим.
- при сорбцията на арсенатни и силикатни йони върху повърхността на гьотита, косорбцията на силиция не оказва отрицателен ефект върху сорбцията на арсен при непрекъснат режим на работа;
- процесите на окисление на феро йоните, хидролизата и утаяването на желязото при пречистване на кисели дренажни води води до намаляване на концентрацията на арсенатни йони до стойности под ПДК, като механизмът на пречистване е сорбция на арсена от новообразуваните желязни хидроксици. Фракционният състав на задържания арсен е в пряка зависимост от началните концентрации на желязо и орто-фосфатни йони.
- видове от р. *Daphnia* проявяват чувствителност към ниски концентрации на арсен, като зависимостта е почти линейна и могат да намерят приложение като биоиндикатори.

При разработване на дисертационния труд докторантката е усвоила редица методи, свързани както с провежданите експерименти, така и с обработката и анализа на получените

результатите, които са представени в таблици и онагледени с подходящи фигури. В резултат са изведени конкретни, добре формулирани изводи.

Приноси на дисертационния труд

Дисертационният труд съдържа научни и научно-приложни приноси, които разширяват и задълбочават знанията в областта на пречистване на води замърсени с арсен. Докторантката е формулирала 6 научно-приложни приноса:

1. Предложен е ефективен и нисък по себестойност метод за пречистване на води, замърсени с арсенатни йони посредством сорбцията им върху повърхността на гьотит, което позволява концентрацията им да се намали под ПДК.
2. Установено е, че предварителното извеждане и концентриране на желязото от продукционни разтвори от минната и металургична промишленост в самостоятелен поток позволява използването му за селективно получаване на железни (хидро)оксиди, приложими като сорбенти при пречистването на води, замърсени с арсенатни йони.
3. Доказано е, че при сорбцията на арсенатни и силикатни йони върху повърхността на гьотита, косорбцията на силиция (в концентрации 50,6 mg/ L) не оказва отрицателен ефект върху сорбцията на токсичния елемент (в концентрации 25 µg/ L) при непрекъснат режим на работа;
4. Доказано е, че моделите на Томас и на Йон-Нелсън биха могли да се използват за моделиране на резултатите изследвания относно адсорбцията на арсенатни йони върху повърхността на гьотит при непрекъснат режим на работа в колона;
5. Определен е механизъмът за отстраняване на арсена при пречистването на кисели дренажни води при съотношение Fe: As = 5330 :1 18000 :1, чрез сорбция и капсулиране на арсенатните йони при нарастване кристалната решетка на гьотита, вследствие хидролизата и утаяването на желязото;
6. Доказана е чувствителността на видове от р. *Daphnia*, към ниски концентрации на арсен, във води след пречистването им в сорбционни колони, което позволява използването им като биоиндикатори за екотоксична оценка.

Приемам представените от докторантката приноси.

Оценка на автореферата и публикациите на автора, свързани с дисертационния труд

Авторефератът отразява структурата, съдържанието и научно-приложните приноси на дисертационния труд.

Представени са 4 публикации на автора, в които са включени части от проучванията по дисертационния труд. Всички са в съавторство. Публикациите са на английски език, една в Годишник на МГУ, 2 в *Journal of Mining and Geological Sciences* и 1 в *Sustainable Extraction and Processing of Raw Materials Journal*.

Бележки, препоръки, въпроси

Към докторантката имам следните бележки и препоръки:

1. Считаю, че т.1.6 „Здравословни проблеми“ от литературния обзор няма пряка връзка с поставените задачи и проведените впоследствие изследвания при разработване на дисертационния труд.
2. Дадените определения на различни химични процеси в т. 5.1 не считам за подходящо да се представят в един научен труд, какъвто е дисертацията.
3. Целесъобразно би било от литературния обзор да се изведат изводи, което ще открий неизяснени въпроси, свързани с методите за пречистване на арсен от водите, с което ще се аргументират поставените задачи.

Към докторантката имам следния въпрос:

1. Кои са най-добрите съвременни методи, прилагани за пречистване на арсен от води и какви са техните предимства и недостатъци, сравнени с метода, който вие предлагате.

Заключение и оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд е актуален с научно-приложни приноси в областта на разработване на методи за пречистване на замърсени с арсен води, с цел опазване на околната среда. Докторантката е усвоила редица методики и предлага метод с ниска себестойност за пречистване на води, замърсени с арсенатни йони. Инж. Мотева е показала знания и умения в провеждането на експериментите, при обработката, обобщаването, анализа и представянето на резултатите. Дисертационният труд отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав на РБ, Правилника за приложението му и приетите от АС на МГУ „Св. Иван Рилски“ Правила и процедури за приемане и обучение на докторанти и придобиване на ОНС „доктор“ и НС „доктор на науките“. Това ми дава основание да дам положителна оценка на представения дисертационен труд и да предложа на членовете на уважаемото Научно жури да присъди на магистър инженер Ивелина Живкова Мотева ОНС „доктор“ по докторска програма „Екология и опазване на екосистемите“, в професионално направление 4.4. Науки за Земята.

15.12.2022г.

гр. София

Изготвил рецензията:

(проф. д-р инж. Мариана Дончева-Бонева)