

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен
“доктор”

Автор на дисертационния труд: Светлана Георгиева Браткова
Тема на дисертационния труд: “Пречистване на води от тежки метали чрез
микробно генериран сероводород”
Рецензент: проф. д-р Драгомир Симеонов Янков

Светлана Георгиева Браткова завършва висшето си образование в Биологически факултет на СУ „Св. Климент Охридски“ през 1990 г с придобита степен магистър със специалност „Биохимия и микробиология“. Работи последователно като биолог в лабораторията по имунология на ВМА и в Института по физиология на растенията – БАН. От 2000 г. заема последователно длъжностите асистент, старши асистент и главен асистент в МГУ „Св. Иван Рилски“. На 09.03.2012 г. Светлана Браткова е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка при катедра „Инженерна химия“ на ХТМУ-София. Научните интереси на гл. асистент Браткова са областите обща и геологична микробиология, биотехнология и екология и опазване на околната среда. Тя е автор и съавтор на 44 публикации, от които 32 през последните 5 години. В представения списък от 29 публикации 4 са в списания с импакт фактор, 11 в списания без ИФ и останалите са в пълен текст в материали от конференции. Гл. асистент Браткова е участвала в 11 научно-изследователски проекта, от които 4 през последните 5 години.

Представеният ми за рецензия дисертационен труд на гл. асистент Браткова е написан на 144 страници. Съдържа 54 фигури и 44 таблици. Цитирани са 270 литературни източници.

Дисертационният труд е посветен на изследване на възможностите за използване на микробно продуциран сероводород за очистване на кисели руднични води (КРВ) от замърсяване с тежки метали. В лабораторен биореактор с носител, върху който се образува биофилм от сулфат редуциращи бактерии, е изследвано влиянието на различни параметри (температура, рН, концентрации и съотношение на източниците на енергия и сулфати, вид на носителя и др.) върху

скоростта на процеса. Изследвани са и две модификации на лабораторната инсталация за допълнително пречистване на изходящите от биореактора води от органични вещества, остатъчен сероводород, азот и фосфор, с цел довеждането им до концентрации, съвместими с води II-ра категория съгласно БДС.

Кисели, богати на сулфатна сяра отпадъчни води, са странични продукти на различни промишлени операции. Най-голям източник на такива отпадъчни води е минната промишленост. Основната причина за образуването на КРВ е ускореното окисление на железен пирит (FeS_2) и други минерали в резултат на излагането им на кислород и вода, като последица на добива и преработката им. Тези води представляват допълнителен риск за околната среда, тъй като те често съдържат повишени концентрации на тежки метали. Освен това, някои отпадъчни води, генерирани от минната индустрия, съдържат големи количества токсични вещества, като например цианиди и радионуклеиди. Тези води се характеризират с ниско рН и високи концентрации на тежки метали и други токсични елементи и може сериозно да замърсяват повърхностните и подземните води, както и почвите.

Търсенето на по-ефективни методи за осъществяване на добре познати процеси за пречистване на води, както и на нови такива, е в основата на изследванията в областта през последните години. От тази гледна точка темата на дисертационния труд е новаторска и актуална.

В резултат на изследванията в дисертационния труд са разработени три технологични схеми за пречистване на КРВ от тежки метали посредством микробно генериран сероводород. В резултат на модификации в първоначалната схема е осигурено и отстраняване на остатъчните концентрации на органични вещества, сероводород, фосфати, нитрати и други. След комбинирано третиране, моделните разтвори на отпадъчни води се характеризират със стойности, отговарящи на води II-ра категория. Доказана е възможността за използване на зеолит за носител на образуващия се биофилм от сулфат-редуциращи бактерии (СРБ). Установено е количеството на различните метали в образуваната сулфидна утайка, както и вида на минералите, в които те са свързани. Разработен е метод за насищане на носителя с различни биогенни елементи и е доказана възможността за използване на различни и достъпни донори на електрони.

Представеният автореферат (46 стр., 28 фигури и 36 таблици) по съдържание напълно съответства на резултатите в дисертационния труд.

Дисертационният труд е структуриран както следва: увод, литературен обзор, изводи от литературния обзор, цели и задачи, материали и методи, резултати и обсъждане, изводи, приноси и списък на използваната литература.

В увода накратко са разгледани различните методи за неутрализиране на КРВ, предимствата на микробната сулфат-редукция и резултатите от проведените изследвания.

В литературния обзор достатъчно подробно се коментират причините за образуване на КРВ, факторите, влияещи върху състава на водите, микробното разнообразие в такива води, както и възможностите за предотвратяване на генерирането им. Дадена е класификация на различните методи за очистване на води, замърсени с тежки метали, като обстойно са разгледани биологичните процеси за очистването им. Описани са различните видове технологични схеми и използваните биореактори за аеробно и анаеробно очистване на отпадъчни води. Особено внимание е отделено на процеса на микробна сулфат-редукция. Дадена е обща характеристика и класификация на сулфат-редуциращите бактерии, описани са различните донори на електрони за осъществяване на процеса на микробна сулфат-редукция и влиянието на ръзлични фактори върху процеса, различните конструкции био-електрореактори и на електрохимичните процеси, протичащи на анода и катода.

Според мен недостатъчно място в литературния обзор е отделено на методите за очистване на води чрез адсорбция, йонен обмен и течно-течна екстракция. Впечатлението ми е, че дисертантът се е съсредоточил върху методите, които е използвал в експерименталните изследвания. Въпреки това, литературният обзор е достатъчно обширен (42 стр.) и доказва, че дисертантът е много добре запознат с проблема и съвременните методи за решаването му. Измежду цитирани 270 литературни източници над $\frac{1}{4}$ са публикувани след 2000 г., а 28 след 2010 г.

Въз основа на направените изводи от литературния обзор дисертантът си е поставил за цел: а) да се изследва процеса на пречистване на води от тежки

метали в лабораторна инсталация за микробно продуциран сероводород от имобилизирани сулфат-редуциращи бактерии и б) чрез втори стадий на третиране да се достигне до пълното им очистване по отношение на ХПК и биогенни елементи. За постигането на тези цели са очертани шест задачи, най-важните от които са:

- да се получи обогатена култура на сулфат-редуциращи бактерии, използващи лактат като субстрат и да се изолират чисти култури за таксономично определяне;
- да се подбере подходящ носител за имобилизация на бактериите, позволяващ формирането на активен биофилм, и да се изследва влиянието на някои фактори върху скоростта на микробната сулфат-редукция;
- да се конструира лабораторна инсталация за очистване на води от тежки метали чрез утаяването им от микробно генериран сероводород и да се установят оптималните условия на процеса; да се модифицира инсталацията и да се предложат подходящи методи за допълнително очистване на водите от органични вещества, остатъчен сероводород и биогенни елементи, с цел достигане на концентрации под ПДК за води II-ра категория съгласно БДС.

В съгласие с така поставените цели, глава “Резултати и обсъждане” може да се раздели условно на три части. Първата част е посветена на изследване на смесена култура сулфат-редуциращи бактерии. Получена е обогатена култура от СРБ, използващи лактат като донор на електрони. Изолирани са 5 чисти култури СРБ и е направено таксонометрично определяне чрез морфологична характеристика на щамовете и физиологични и биохимични тестове. Изследвана е устойчивостта на смесената култура СРБ към йони на тежки метали и токсични и радиоактивни елементи. От представените резултати не става ясно дали има разлика в устойчивостта на петте щамове към различните метали. Проведени са изследвания за подбиране на подходящ носител за имобилизиране на биомасата. Като носители са изследвани стъклени перли, натрошен варовик и природен зеолит. Основен показател при избора на носител е скоростта на сулфат-

редукцията при шесткратна смяна на хранителната среда. Като най-подходящ носител е посочен зеолитът и резултатите са обяснени с по-голямата му относителна повърхност за формиране на биофилм. Стилът на коментара на стр. 75, обаче е по-подходящ за литературния обзор, отколкото за обсъждане на получените резултати

Във втората част е изследвано влиянието на някои технологични параметри като времето на контакт, концентрацията на сулфати в хранителната среда, и отношението между общия органичен въглерод и концентрацията на сулфати върху формирането на активен биофилм. Показано е, че оптималното време на контакт е 10.5 ч. Повишаването на отношението $\text{TOC}/\text{SO}_4^{2-}$ до 0.67 води до повишаване скоростта на редукция. Не е ясно защо няма опити и при по-високо отношение. Изследвани са и възможностите за очистване на води от замърсители с помощта на микробно генериран сероводород. Като моделни разтвори са използвани: разтвор на Cu с концентрация 4 г/л, разтвор на Cu, Fe, Ni и Zn с обща концентрация 60 mM и разтвор на Cu, Fe, Ni, Zn, Cd и Co с обща концентрация 60 mM. Тук не е обоснован изборът на концентрации на разтворите. Вероятно се има предвид някакъв естествен източник на КРВ.

Третата част е посветена на решаване на проблемите с високите концентрации на сулфати на изход от биореактора и на високата стойност на ХПК на изходящия разтвор. Изследвани са две модификации на лабораторната инсталация. При първата чрез рециркулация на изходящия поток е осъществено съществено намаляване на концентрацията на сулфати, а посредством добавяне на три биореактора, работещи в периодичен режим, се постига допълнително пречистване на третираните води от органични съединения, сероводород, азот и фосфор. Тази модификация на инсталацията позволява намаляване на ХПК на третираните води от около 5000 до около 50 мг/л. При втората модификация за носител за имобилизиране на биомасата е използван зеолит, наситен с биогенни елементи. Изследвани са възможностите за използване на различни органични съединения като източник на въглерод и енергия за микроорганизмите. Отново са проследени различни технологични параметри (време на контакт, отношението $\text{TOC}/\text{SO}_4^{2-}$, pH и температура) и влиянието им върху скоростта на редукция на

сулфатите. Показано е, че микроорганизмите могат да усвояват широка гама от евтини и достъпни субстрати – етанол, метанол, цитрат, лактат и др., като най-висока е скоростта на процеса при използване на лактат като субстрат. Проведени са експерименти за очистване на води, съдържащи Cu и Fe, при различни условия. При тази модификация на инсталацията трите биореактора, използвани за намаляване на ХПК на изходния разтвор, са заменени с един трисекционен биореактор с две аеробни и една анокси-зона. С така модифицираната инсталация са третирани води с висока стойност на ХПК (8500 – 9500 мг/л), съдържащи Cu и Fe в концентрации 100 и 1000 мг/л. На изход от системата е постигнато очистване на водите до показатели, отговарящи на води II-ра категория съгласно БДС.

Получените в дисертационния труд резултати могат да се отнесат към категорията нови резултати, обогатяващи съвременен метод за пречистване на води, замърсени с тежки метали.

Резултатите от дисертационния труд са публикувани както следва: една статия в международно списание – *Bioresource Technology* с ИФ-4.75; две в университетски издания на английски език – *Annals of the “Constantin Brancusi” University of Targu Jiu* и в *Годишника на МГУ* е един доклад в пълен текст на английски език в материалите на международна научна сесия на МГУ – 2011 г. Резултати от дисертационния труд са представени на две международни конференции.

Основните приноси на дисертационния труд:

- Разработени са технологични схеми за ефективно пречистване на води, замърсени с йони на различни метали, посредством микробно генериран сероводород. Те осигуряват пречистване на водите от метални йони, нитрати и фосфати, както и намаляване на ХПК и БПК до стойности на води II-ра категория съгласно БДС;
- Доказана е възможността за използване на минерала зеолит като носител за имобилизиране на сулфат-редуциращи бактерии. Чрез насищане на носителя с биогенни елементи са постигнати условия

за по-добро развитие на бактериалния биофилм и е постигната скорост на сулфатната редукция, съпоставима с най-добрите резултати, цитирани в литературата;

- Установена е минералната форма на металите и количеството им в сулфидната утайка;
- Получени са нови данни за промени в йонообменния капацитет, концентрацията на органичен въглерод и концентрациите на обменни катиони след насищане на носителя с биогенни елементи и формирането на биофилм.
- Разработена е концентрирана хранителна среда за култивиране на сулфат-редуциращи бактерии, позволяваща отпадане на необходимостта от стерилизация. Това значително облекчава експлоатацията на анаеробните биореактори в полупромишлени и промишлени условия.

В дисертационния труд са представени резултати от много голяма по обем експериментална работа, която е много добре планирана, изпълнена и удачно коментирана. Не трябва да се подминава и факта, че експериментите за формиране на биофилм, както и тези за очистване на води, са с много голяма продължителност. В същото време се забелязва и известно подценяване на оформянето на дисертацията. В нея има доста правописни, граматични и стилистични грешки, както и терминологични неточности. Ето само някои примери: “хидролизират с водата”, “утаена вода”, “кристалинна структура”, “лимонова киселина”, „точка на опробване“ и т.н. Много от представените химични уравнения не са изравнени (ур. № 16, 17, 41, 44 и др.) и има препратки към резултати в таблици и фигури, с несъответстващи номера (фиг. 6, стр. 21; фиг. 39, стр. 82; табл. 37, стр. 102 и др.).

Към представения ми дисертационен труд имам и следните забележки, препоръки и въпроси:

- Според мен е необходимо да се даде определение какво разбира дисертантът под термина „тежки метали“. В литературата има различни

класификации на металите, които включват като тежки метали различен брой – между 8 и 43. Терминът „тежки метали“ никога не е бил дефиниран от нито един авторитетен орган като IUPAC напр.

- Защо експериментите с първата модификация на инсталацията са прекъснати при отношение $\text{TOC}/\text{SO}_4^{2-}$ 0.67 и не е изследвано по-високо отношение, имайки предвид, че там са най-добрите резултати?
- Измервана ли е дебелината на биофилма и забелязано ли е откъсване от носителя?
- Препоръчително е когато се репродуцират фигури от литературата да се посочи източника им. Напр. фиг. 2 и 3 са взети от обзорната статия на Johson & Hallberg, *Sci Total Environment*, 2005.
- Някои означения, използвани в текста, не присъстват в списъка с означения (C+G%), а други са дадени на български и английски език ($\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{ХПК}/\text{SO}_4^{2-}$).
- Таблици 18 и 19 могат да се обединят, в таблица 34 трети и четвърти ред са еднакви
- На фигура 29 липсва измерение по ординатата, а на фигура 40 – означения на различните символи.

Направените забележки в никакъв случай не намаляват много доброто ми впечатление от дисертационния труд.

Нямам лични впечатления от работата на аспиранта, но от представения дисертационен труд оставам с мнение, че гл. асистент Светлана Браткова е един изграден, сериозен и мотивиран изследовател. Не се съмнявам, че основната част от приносите на труда са лично дело на дисертанта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Изложеното дотук ми дава основание да твърдя, че представените резултати, по обем и качество, отговарят напълно на изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, Закона за развитие на академичния състав в Република България и Правилника за приложение на ЗРАСРБ и да препоръчам на уважаемото жури да присъди на гл.

ас. Светлана Георгиева Браткова образователната и научна степен “доктор” по научната специалност 5.13 Общо инженерство (Технология за пречистване на води).



Изготвил:

/ проф., д-р Драгомир Янков/

Гр.София

25.06.2013 г.