

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен  
“доктор” по направление: 4.2. „Химически науки”, научна специалност:  
„Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология”

**Научна организация:** Институт по инженерна химия - БАН

**Автор на дисертационния труд:** Надежда Драгомирова Шукова, ас. инж.ИИХ - БАН

**Тема на дисертационния труд:** *“Каталитично окисление на сулфидни йони”*

**Рецензент:** Райчо Георгиев Райчев, професор, дхн, инж. (ИЕЕС-БАН), член на Научно жури, назначено със Заповед РД # 15-540/29.12.2021 на Директора на ИИХ-БАН

**1. Кратки биографични данни за кандидата.** Надежда Шукова е завършила висше образование по специалността „Химично инженерство”- бакалавър през 2011 г. и магистър през 2012 г. в ХТМУ. Същата година постъпва на работа като химик в ИИХ-БАН, а през 2016 г. е асистент в същия институт, където работи и понастоящем. В периода 2016-2021 г. е докторант на самостоятелна подготовка. Участвала е в разработване на 3 научни проекта, финансирани от ДФНИ и 1 международен проект по 7 РП на ЕС. Тя е съавтор на 7 публикации, участвала е с доклади и постери на 15 национални научни форуми и семинари. С Протокол № 6/18.11.2021г. Колоквиумът на ИИХ е обсъдил и е дал положително становище за нейния дисертационен труд и го насочва за защита съгласно чл.5, ал.1-3 на Правилника за условията и реда за придобиване на НС и заемане на АД в БАН. Тя е получила общо 414 кредита като докторант при мин. необходимите 250.

**2. Актуалност на проблема.** Изчерпването на естествените въглерод-базирани горива, екологичните проблеми свързани с експлоатацията на тези горива, и особено – въведените строги екологични норми в ЕС за вредни емисии (серни, въглеродни и азотни оксиди, сероводород, прахове и други замърсители) в атмосферата, определят значителния интерес на научно-техническата общност в цял свят към разработването на нови възобновяеми източници на енергия и подобряване на ефективността на съществуващите. И независимо от непрекъснатото нарастване на дела на енергията, доставена от екологосъобразни възобновяеми източници, все още над 80% от енергията в днешно време се произвежда от изкопаеми горива.

От друга страна, уникалността на Черноморския воден басейн като естествена екосистема, където над 95% от водата е безкислородна и със значително съдържание на  $H_2S$  на големи дълбочини, създава сериозен екологичен проблем за всички черноморски държави, свързан с обезвреждането на сулфидите в морската вода. Оползотворяването на  $H_2S$  от Черно море като енергоносител пък е все още нерешен проблем с огромно предизвикателство за съвременната наука и технология.

Ето защо, считам, че изследванията в настоящата дисертация върху разработването на ефективни катализатори за окисление на сулфиди и на методи за тяхното приложение за почистване на морски и промишлени води, са напълно актуални в академичен и научно-приложен аспект, а получените резултати представляват безспорен интерес за инженерната химия, приложната електрохимия и екология.

Нещо повече, дисертацията е разработана под ръководството на проф. В. Бешков и доц. Е. Разказова - изтъкнати наши специалисти в областта на почистване на черноморски води от сероводород, чийто изследвания са добили широка международна известност и признание, и това е допълнителна гаранция за актуалността и особено – за качествата на този дисертационен труд.



**3. Обща характеристика на дисертацията и познаване на състояние на проблема от докторанта.** Дисертационният труд е едно значително по обем, добре замислено и изпълнено комплексно експериментално изследване върху подбора на ефективен катализатор за окисление на сулфиди с цел очистване на отпадни води, получаване на кинетични данни за неговата работа при различни условия и проучване на възможностите за електрохимично окисление на сулфиди до сулфати с помощта на композитни електроди: активен въглен-катализатор  $ZrO_2$ .

Дисертацията е написана на 98 стандартни страници, съдържа общо 38 фигури и схеми, и 1 таблица, цитирани са 111 литературни източници. Дисертацията има логична структура и е оформена в техническо отношение много добре, използван е съвременен и прецизен научен език.

В Литературния обзор на дисертацията е направен преглед на данните в литературата за особеностите на сероводорода и са систематизирани основните методи за неговото обезвреждане: термохимични, сорбционни, фотохимични, биологични и електрохимични методи. Основателно, отделено е основно внимание на известните катализатори за окисление на сероводород от газови и течни среди. Литературният преглед завършва с добре обосновани изводи, от които логично следват и задачите на дисертационния труд. Въпросите в тази част на дисертацията са разгледани сбито и ясно, а разглежданият материал е систематизиран много добре, което показва, че Н. Шукова е запозната много добра със специализираната литература и е навлязла доста дълбоко в изследваната от нея област. Това, заедно с значителния обем на изследванията и използваните съвременни изследователски методи в дисертацията, както и обема на получените кредити, са указание, че образователните цели на докторантурата са изпълнени напълно успешно.

**4. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала.** При изследванията по дисертацията са използвани комплекс от класически *методи за химичен анализ* за определяне на концентрацията на сулфидни, сулфатни, сулфитни йони, качествени реакции за наличие на полисулфиди, тиосулфати и други серни съединения; известни *физически методи* за определяне на специфичната катализаторна или електродна повърхност, обема и текстурата на порите; утвърдени *електрохимични методики* за определяне на електрокаталитичната активност на електродните материали - потециометрична, галваностатична поляризационна и волт-амперометрична методика, както и рентгеноструктурен анализ и сканираща електронна микроскопия за оценка на измененията в структурата и повърхностната топография на катализатора. Избраните методи са съвременни и традиционно прилагани за изследване на катализатори и електрохимични системи, поради което достоверността на експерименталния материал в дисертацията не буди съмнение.

Тук бих желал, обаче, да отбележа и някои **пропуски** в представения дисертационен материал: **(а)** В дисертацията липсва информация за възпроизводимостта на някои от измерваните или изчислени величини, като например: поляризационни характеристики на електродите, стойностите на специфични повърхности по БЕТ, обем и разпределение на порите, изчислените скоростни константи на процеса на окисление при различни условия, аналитично определените концентрации на сулфиди и сулфати в електролита и др.; **(б)** Липсва мотивация за избора на концентрацията на сулфидите от 65 mg/l във всички моделни разтвори за изследване на тяхното окисление; **(в)** Не е ясно как е избран въглеродния материал на композитните електроди (сажди Вулкан ХС-72) и как са определени условията за изработване на различните електроди (свързващ агент, температура и налягане на пресоване); **(г)** Не е ясно защо кинетичните данни на окисление на сулфидите при различни условия (напр. фиг. 7,8,11-13,15,17-21,24,25) не са представени и като скорост-време на окисление и др.



## **5. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд.**

Приносите на дисертационния труд имат основно научно-приложен характер и се отнасят до избор на катализатор ( $ZrO_2$ ) за окисление на сулфидни йони и получаване на кинетични данни на неговата каталитична активност.

По мое мнение, *основните приноси* на дисертационния труд могат да се резюмират съвсем накратко, както следва:

1) Подбран е ефективен катализатор -  $ZrO_2$  за окисление на сулфиди до сулфати във водни среди и са получени данни за основните кинетични параметри при работа на катализатора при различни хидродинамични режими, температура и аерация.

2) Разработени са композитни електроди за електрохимично окисление на сулфиди: матрица от активен въглен -  $ZrO_2$  направена е оценка на тяхната електрокаталитична активност и е показано, че те могат да се използват като аноди за електрохимично окисление на сулфиди до сулфати.

3) Проведени са изследвания, макар и доста ограничени, а по мое мнение - само с предварителен характер, върху възможностите за реализация на горивен елемент на базата на разработените каталитични електроди за окисление на сулфиди, макар и слабо ефективен в енергийно отношение (с малка електрическа мощност), но с определен екологичен ефект.

## **6. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на докторанта.**

От предоставените ми материали мога да заключа, че представеният експериментален материал като дисертационен труд е лично дело на инж. Н. Шукова, като изследванията са проведени основно в лабораториите на ИИХ под ръководство на нейните научни консултанти доц. д-р Е. Разказова и проф. д-н В. Бешков от ИИХ-БАН.

**7. Публикации по дисертационния труд.** Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на *3 публикации*, в т.ч една работа, публикувана в списание с ИФ (*Bulg. Chem. Commun.*). Части от дисертационния труд са докладвани от докторантката на 15 научни конференции и семинари у нас. Така, че по наукометрични показатели, дисертацията отговаря на препоръчителните изисквания в Правилника на ИИХ за израстване на учени в ИИХ-БАН.

**8. Приложение на резултатите от дисертационния труд.** Резултатите от изследванията по дисертацията имат пряко отношение към приложната електрохимия и екология. Получените резултати в дисертацията по кинетиката и условията на каталитично окисление на сулфиди до сулфати, вкл. по тяхното електрохимично окисление, могат да бъдат добра основа за бъдеща експериментална и развойна работа за разработване на технологични решения за почистване на промишлени води от сулфиди.

**9. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания.** Освен повдигнатите по-горе забележки (вж. § 4), като препоръки при бъдещи изследвания бих желал да обърна внимание на следното:

а) Да се разширят и задълбочат изследванията върху разработване на горивен елемент  $S^{2-}/O_2$ , вкл. за работа при проточни условия с интензивно разбъркване и аериране на електролита и по-ниски концентрации на сулфиди, оптимизация на състава и условията на изготвяне на композитни електроди: активен въглен- $ZrO_2$  за окисление на сулфиди до сулфати, особено в посока на подбор на високоефективни и устойчиви въглеродни материали (напр. частично графитизиран активиран наноразмерен въгленов материал).

б) Да се потърсят възможности за патентиране на композитния електрод с въглеродна матрица и включени частици от  $ZrO_2$  за окисление на сулфиди до сулфати,



както за публикуване на една работа, обобщаваща изследванията по каталитично окисление на сулфидни йони във водни среди в реномирано международно списание по екология или инженерна химия.

**10. Преценка на автореферата.** Авторефератът отразява коректно и достатъчно пълно резултатите на дисертационния труд.

**11. Заключение.** В заключение считам, че представената ми за рецензиране дисертация по обем, методично ниво, научни и научно-приложни приноси и публикации в научната литература отговаря на изискванията в Правилника за условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИИХ-БАН.

На базата на гореизложеното, като изхождам преди всичко от научно-приложните приноси на дисертационния труд, полезността на получените резултатите за екологията и инженерната химия, и по-специално - за разработване на каталитични методи за обезвреждане на сулфиди във водни среди чрез окислението им до екологосъобразни сулфати, **изразявам своето положително становище** по представения дисертационен труд и **препоръчвам** на членовете на Научното жури при ИИХ-БАН да гласуват положително за присъждане на **научната и образователна степен “доктор”** по направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност „Процесии апарати в химичната и биохимичната технология” на **инж. маг. Надежда Драгомирова Шукова**

София, 22.03.2022 г.

Рецензент:



/проф. дхн Р. Райчев/