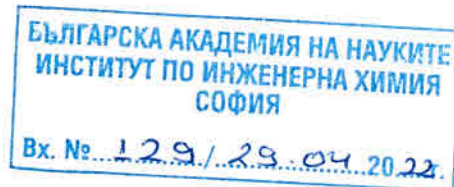


## РЕЦЕНЗИЯ



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:** Константин Мавродиев Петров, 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 възпитаник на ХТМУ София, където през 2011 г. завършва „Химично инженерство”- бакалавър, а през 2012 г. и магистърска степен по същата специалност. Още като бакалавър провежда едномесечен стаж в Институт по инженерна химия-БАН и същата година (2011) е назначена на работа като химик. От 2016 г. е асистент в същия институт, където работи и понастоящем. В същата година е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка. Участник е в 4 научни проекта, три от които финансирани от ФНИ и 1 международен проект по 7 РП на ЕС. Има 7 публикации в съавторство и е участник в 15 доклади и постери на научни форуми и семинари. С Протокол № 6/18.11.2021г. Колоквиумът на ИИХ насочил дисертационния труд за защита. По време на подготовката си като докторант на самостоятелна подготовка дисертантката е получила общо 414 кредита при изискуем минимум от 250.

### 2. Актуалност на проблема.

Актуалността на представеният дисертационен труд в областта на почистване на сероводорода е безспорна. Работата е свързана с решаването на жизнено важен екологичен проблем както от местно, така и от световно значение! Сяроводорода е токсичен за живите организми с изключение на някои бактерии, които го окисляват до сулфати. Източниците на сероводорода са естествени, както и промишлени. Особено наболял е проблема с увеличаващото се количество на сяроводорода в Черно море.

Дисертанта предлага оригинални методи за обезвреждане на сероводород и сулфиди, чрез превръщането им в сулфати. Разработена е нова технология за отстраняване

на сероводород при едновременно получаване на енергия, което би решило част от екологичните проблеми на басейна на Черно море.

Особен интерес представлява разработването на евтини и ефективни катализатори за окисление на сулфиди до сулфати и тяхната експлоатация, както за самостоятелно почистване на води от сероводород, така и за влагането им в електроди за горивни елементи.

В тази връзка изследванията в дисертационния труд, насочени към разработване на ефективни катализатори за окисление на сулфиди до сулфати са особено актуални. Изготвянето и оптимизирането на електроди за електрохимични системи – горивни елементи и електролизьори доказва възможността за приложение на разработените катализатори в системи за почистване на сярководорода от природни и промишлени източници.

Считам, че това е съвременна разработка, приложена оригинално.

3. Обща характеристика на дисертацията и познаване на състояние на проблема от докторанта.

Дисертационният труд съдържа 98 страници, 1 таблица и 38 фигури. В библиографията са включени 111 литературни източника. Експерименталната работа е извършена в Института по Инженерна Химия и Института по Електрохимия и Енергийни Системи „Академик Евгени Будевски“.

Работата съдържа следните раздели: Увод, Въведение в проблематиката на почистване на сярководорода, Актуално състояние на изследванията върху такива системи, Цел и задачи на дисертационния труд, Методи за анализ и изследване, Експериментална част, Изводи, Приноси на дисертационния труд и Литература.

### 3.1. Литературен обзор

Прави впечатление аналитичния подход към публикуваните данни и научният стил на тяхното представяне. Литературният обзор включва няколко подраздела, които съответстват на разработените от дисертанта аспекти. Разделите на литературният обзор напълно покриват темата на дисертационния труд.

Структурата на обзора е представена така, че дава възможност на читателя директно да се насочи към актуалността на темата. Той е построен в логична последователност, с въвеждането на някои по-обща дефиниции и понятия, които се използват по-нататък в дисертацията.

Указани са източниците на замърсяване и влиянието им върху човешкото здраве.

Описани са подробно известните методи за обезвреждане: термично разлагане, Клаус процес, както и химично отстраняване на сулфид чрез утаяване с метални соли или чрез каталитично разлагане.

Особено внимание е отделено на електрохимичните методи: горивни елементи, електролиза, както и електрохимично окисление.

Разгледани са възможните катализатори за окисление на сероводород в газова и течна среда.

Въз основа на литературния обзор са направени следните по-важни изводи:

- (i) от изключително значение при окислението на сероводород като краен продукт е да не се получава елементарна сяра, защото трови катализатора и се утаява.
- (ii) особено ценни са въглеродните материали, като носители на катализатори поради факта, че са проводими и биха могли да служат и като електроди в горивни елементи.
- (iii) използваните катализатори за окисление на сероводород в течна фаза са основно на базата на композитни материали с Cd, Ce, Ti, Mn, Co и др. Не съществуват данни обаче, за употреба на Zr като самостоятелен катализатор, както и за използването му за работа в течна фаза.

Запознаването с представените литературни данни показва, че дисертантката отлично познава съвременното състояние на проблема, както и методическите възможности за решаване на поставените цели.

Използвана е разностранна литература, подчинена на конкретна цел. Това личи и от ясно дефинираните цели и задачи на дисертационния труд.

### 3.2. Мотивация, цел и дефиниране на поставените задачи

Въз основа на направения литературен обзор, напълно обосновано са мотивирани целите и задачите на дисертационния труд:

Цел: Да се подбере и изучи катализатор, подходящ за окисление на сулфидни йони, за очистване на отпадъчни води. Да се разгледат възможностите за влагането на подобрения катализатор в аноди на горивни елементи за окисление на сулфиди до сулфати. Да се подберат условия, подходящи за отстраняването на сероводород от водите на Черно море.

Задачите могат да се обобщят както следва:

1. Изследване на влиянието на концентрацията на сулфидните йони върху скоростта на окисление в моделни морски води;
3. Сравнение на различни видове катализатори върху скоростта на окисление на сулфидни йони до сулфатни в моделни морски води;
4. Определяне на кинетичните параметри на подобреният за процеса на окисление катализатор, при различни хидродинамични режими и влияние на светлината върху скоростта на процеса на окисление на сулфидни йони;
5. Изследване на електрохимичната активност на катализаторите;
6. Изследване на непрекъснат процес в реактор със структуриран катализатор.

### 3.3. Експериментална част

Съществена част от дисертационния труд е представянето на получените резултати и тяхното обсъждане. Предлаганата структура на разработката определя и стратегията на изследванията. Рецензираният дисертационен труд е едно комплексно и достатъчно по обем експериментално изследване. Успешното решаване на поставените в дисертацията задачи изискват комбинация от химични, електрохимични методи и физични техники за анализ на материалите, разтворите и електролитите, които дават възможност за изчерпателно им характеризиране.

В началото много прецизно са представени методите за химичен анализ на различните серни йони и съединения в разтворите. От собствен опит знам колко трудоемък е този анализ, изискващ висока подготовка на експериментатора. Ас. Шукова се е справила блестящо с това предизвикателство!

Представено е определянето повърхността на активен въглен по йод, както и приготвянето на изходните разтвори и електролити.

Същинската част включва определяне на влиянието на различни параметри върху скоростта на окисление на сулфидните йони: (i) състав на моделните разтвори; (ii) концентрация на сулфидните йони; (iii) естество на катализатора.

В резултат са определени кинетичните параметри на подобреният за процеса на окисление катализатор -  $ZrO_2$ , който е приложен при непрекъснат процес на окисление на сулфидни йони.

Ще взема отношение по електрохимичната част, която ми е най-близка. Електрохимичните изследвания на процеса на окисление на сулфидни йони включват стационарни електрохимични методи като циклична волтаперометрия, галваностатични

измервания и Тафелови наклони. Използваните електролити са разтвори на натриев сулфид ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) и натриев хлорид  $\text{NaCl}$  (по подобие на морската вода). Електродите съдържат  $\text{ZrO}_2$ -катализатор, инкорпориран в матрица от активен въглен, пресован върху стоманен колектор. Трябва да отбележа, че измерванията са проведени коректно, с познаване на електро-катализата. Сравнени са скоростите на химичната и електрохимичната реакции. Определено е, че те са сходни.

Тук явно се вижда израстването на дисертанта и в областта на електрохимичните изследвания.

В заключение - докторантът е трябвало да реши редица трудни в експериментално и технологично отношение задачи, което е създадо една добра основа за получаване на много полезни за теорията и практиката резултати.

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

Основните приноси на дисертационния труд, по мое мнение се отнасят до:

1. Подбран е евтин ефективен катализатор ( $\text{ZrO}_2$ ) за окисление на сулфиди до сулфати.
2. Уточнени са основните кинетични параметри при различни условия на работа на подобрения катализатор.
3. Изработен и изследван е структуриран активен въглен с вложен катализатор, който може да се използва за окисление на сулфиди до сулфати, както за самостоятелно почистване на отпадъчни води, така и като електрод в горивен елемент.
4. Проведен е непрекъснат експеримент със структуриран активен въглен с вложен катализатор в реактор с разбъркване, при най-неблагоприятни условия (на тъмно), за почистване на отпадъчни води от сулфиди.

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

Познавам ас. Надежда Шукова от години. Следил съм работата и като докторант в ИИХ и съм убеден в нейната много добра научна и технологична подготовка в областта на химичното инженерство и в частност по електрохимия. От личните си впечатления и от предоставените ми материали стигам до извода, че дисертационният труд е, в значителна степен лично дело на докторанта, като изследванията са проведени с огромната подкрепа и сътрудничество на научните й ръководители.

#### 6. Публикации по дисертационния труд.

Резултатите от изследванията по дисертацията се базират на три публикации, едната от които в списание с импакт ранк ((SJR) Journal of Chemical Technology and Metallurgy)), а втората в списание с IF (*Bulg. Chem. Commun.*). Основните резултати са докладвани в над 10 национални и международни форума. Имайки предвид тези наукометрични показатели, с увереност може да се твърди, че резултатите от дисертационния труд са широко оповестени сред научната общественост и напълно отговарят и дори надхвърлят изискванията за придобиване на образователна и научна степен "доктор".

#### 7. Преценка на автореферата.

Авторефератът правилно отразява съдържанието на дисертационния труд и отговаря на изискванията за оформление.

#### 8. Заключение.

**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 „Процесни апарати в химичната и биохимичната технология“ на **инж. маг. Надежда Драгомирова Шукова**

София, 20.04.2022 г.

Рецензент:

/про

