

Становище

от доц. д-р **Йолина Хубенова**, дн (ИЕЕС-БАН), член на Научно жури, назначено със
Заповед РД 15-540/29.12.2021 на Директора на ИИХ-БАН

Относно дисертационен труд на тема: **”Каталитично окисление на сулфидни йони”** за придобиване на образователна и научна степен **”доктор”** по направление: 4.2. „Химически науки”, научна специалност: „Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология”, представена от **Надежда Драгомирова Шукова**, ас. инж. в Института по Инженерна химия - БАН

1. Кратки биографични данни за кандидата. Надежда Шукова завършва „Химично инженерство” - бакалавър към ХТМУ София през 2011 г., а през 2012 г. и магистърска степен по същата специалност. От този период работи като химик в Института по инженерна химия към БАН. От 2016 г. до сега заема асистентско място в същия институт. В същата година е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка и е отчислена с право на защита с Протокол № 6/18.11.2021г.

2. Актуалност на проблема.

Сероводородът е един от опасните замърсители, с висока токсичност по отношение на човека и повечето живи организми. Множеството естествени и антропогенни източници на замърсяване със сероводород определят необходимостта от създаването на различни методи и технологии за ефективното му обезвреждане. Повечето от съществуващите технологии, обаче, са енергоемки и генерират допълнителни отпадни продукти. Един от възможните подходи за ефективно обезвреждане на сероводорода с добавена стойност генериране на електрическа енергия е електрохимичното му окисление в горивни елементи. За да има практическо приложение тази технология е необходимо създаването на евтини и високоефективни катализатори, осигуряващи електроокисление на сулфидите с участието на максимален брой електрони. От тази гледна точка намирам работата на докторантката за актуална, с потенциал за бъдещо приложение.

3. Обща характеристика на дисертацията.

Дисертацията е написана на 98 стандартни страници, съдържа общо 38 фигури и схеми, и 1 таблица, цитирани са 111 литературни източници. Спазена е стандартната структура и съотношението между отделните раздели.

4. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала.

В настоящият труд са използвани разнообразни методи – от областта на материалознанието и охарактеризиране на каталитичната активност на произвежданите материали до електрохимична оценка на процесите, които настъпват вследствие прилагането им.

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

Основните научни и научно-приложни приноси могат да се обобщят в следните насоки:

1. Установено е, че новосинтезираният ZrO_2 -активен въглен катализира окислението на сулфидите до сулфати.
2. Верифицирани са условията, в т.ч. състав на разтвора, количество катализатор, хидродинамичен режим, присъствие и отсъствие на светлина, за оптимално протичане на процесите на окисление.

3. Разработен е структуриран катализатор чрез нанасяне на ZrO_2 върху въглеродна вата с възможност за използване като електрод (анод) в горивен елемент.
4. Предложена е схема на реактор за провеждане на непрекъснат процес на окисление на сулфиди дори в отсъствие на светлина, което доближава изследването до неговото практическо приложение.

6. Публикации по дисертационния труд.

Резултати от изследвания свързани с дисертацията са публикувани в 3 статии, едната от които в списание с импакт ранк ((SJR) Journal of Chemical Technology and Metallurgy), а втората в списание с IF (*Bulg. Chem. Commun.*). Забелязан е и 1 цитат на първата публикация. Основните резултати са представени в над 10 национални и международни форума под формата на доклади или научни съобщения. Това удовлетворява наукометричните показатели, изискуеми за присъждане на ОНС „доктор“.

7. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания

Без да омаловажавам достоинства на настоящия труд, бих искала да отпържа следните критични бележки и препоръки към оформянето на дисертацията и представянето на резултатите и да задам няколко въпроса:

Литературният обзор би могъл да се прецизира, което ще улесни сравнението на предимствата и недостатъците на използваните методи за обезвреждане на сероводород. Препоръчвам използването на еднакви глаголни времена, както и избягването на неправилни термини като „електролизатор“ (стр. 23), „кулонов ефект“ (стр. 25) и др. От терминологична гледна точка по-коректно е използването на „елементна сяра“ вместо „елементарна сяра“, „сериста“ вместо „серниста“ киселина, „напрежение на отворена верига“ вместо „напрежение в покой“, „окислителни“ или „окисляващи реагенти“ вместо „окисляващи химикали“.

Формулировката на целта изисква прецизиране, тъй като последната ѝ част е твърде амбициозна и не отговаря на постигнатото в дисертацията.

Раздел „Материали и методи“ е представен по-скоро като лабораторен протокол. Липсва ясно описание на използваните експериментални постановки, както и на методите за изготвяне на различните катализатори и същината на проведените каталитични и електрохимични експерименти. В по-нататъшното изложение част от тях са загатнати, но не са описани изчерпателно, така че да могат да се сравняват с цитираната литература.

Макар, че Експерименталната част следва структурно поставените задачи, част от представените резултати формално си противоречат. Напр. на фиг. 6 е показано, че сулфидните йони в моделния разтвор на морска вода се окисляват напълно за 90 мин., а от резултатите, представени на фиг. 7, е направен извод, че при същите условия (отсъствие на катализатор) намаляването на концентрацията е 50 % на втория час и 90% след четвъртия час. На фиг. 12 при начална концентрация 60 mg/l сулфидните йони се изчерпват напълно след 2 часа, а на фиг. 14 при същите условия (без разбъркване) за същото време са окислени по-малко от 50%. Противоречие относно кинетиката на окисление в режим на разбъркване намирам и между данните, представени на фиг. 18 и 19 и тези на фиг. 20.

На стр. 60 са представени резултати за скоростните константи на окисление при различни температури при два режима на работа без катализатор и при аерация в присъствие на катализатор. Въпреки, че скоростните константи в условията на аерация без катализатор са 2 пъти по-големи от тези при разбъркване, е направен извод, че те са съизмерими. От получените данни е изчислена активизиращата енергия на процеса при непрекъснатата аерация и присъствие на катализатор. За да се оцени ролята на катализатора, би следвало от

наличните данни да се изчисли и сравни активиращата енергия от проведените експерименти без катализатор.

На стр. 65 данните за скоростните константи на окисление без катализатор при аерация и разбъркване повтарят тези, представени на стр. 60. Резултатите, представени на фиг. 22 са интересни, но изискват по-детайлна дискусия.

Твърде лаконично и неясно е обяснението на експеримента с използване на насипен и структуриран катализатор в горивен елемент (Гл. 6.2) както по отношение на самата конструкция, така и на получените резултати, за което бих желала по-подробно обяснение.

Липсва дискусия и на резултатите от проведения непрекъснат процес на окисление при използван структуриран катализатор (Гл. 7).

Фиг. 33 изисква пояснение относно използвания електрохимичен метод. Не съществува понятие „свръхнапрежение на потенциала“ (стр. 74)!

Липсата на пикове на цикличната волтампереграма (фиг. 34) не дава никаква представа за стабилността на катализатора, а по-скоро за отсъствие на електрокаталитична активност по отношение на целевата реакция.

От резултатите представени на фиг. 35 е направен извод, че оптималното натоварване на катализатора е 25 mg/cm^2 , а от фиг. 37 се прави извод, че най-добри електрохимични характеристики показва електрод, съдържащ 40 mg ZrO_2 -катализатор. Кое е оптималното количество на катализатора?

Кое Ви дава основание от резултатите на фиг. 36 да направите извод, че протичат два процеса – първият до 3 mA/cm^2 , а вторият – след 15 mA/cm^2 ? А какво се случва между 3 и 15 mA/cm^2 ?

Уравнение (30) не е вярно защото в него липсва броя обменени електрони и дименсията на силата на тока I е [A], а не [Ah]. Освен това, мярка за електрохимичната скорост е плътността на тока. Бих искала да попитам как са изчислени двете скорости – коя е химичната, и коя – електрохимичната реакция?

По отношение на приносите, те са написани по-скоро като обобщение на направеното без да се отдиференцира ясно стойността на постигнатото.

Като обща препоръка бих посъветвала кандидатката в бъдещите си изследвания да обърне по-голямо внимание на детайлите както при описанието на експерименталните условия, така и при анализа и дискусията на резултатите.

8. Преценка на автореферата.

Авторефератът отразява основното съдържание на дисертационния труд и отговаря на изискванията за оформление.

9. Заключение.

Независимо от отправените критични бележки и препоръки, оценявам положения труд по дисертацията и изразявам своето положително становище. 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 „Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология” на инж. маг. Надежда Драгомирова Шукова.

01.05.2022 г.

Изготвил становището:

София

/доц. д-р Й. Хубенова, дн/