

Рецензия

на дисертационен труд на тема:

„Адсорбционни капацитети и физикохимични свойства на микропорести адсорбенти”,

разработена от Елена Кирилова Кирилова,

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научно направление 5.10 „Химични технологии”,

научна специалност 02.10.09 „Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология”

Научни ръководители:

Проф. д-р инж. Иван Пенчев
Катедра „Инженерна химия”
ХТМУ

Доц. д-р инж. Евгени Симеонов
Катедра „Инженерна химия”
ХТМУ

Рецензент: Доц. д-р инж. Силиян Чаушев
Катедра „Инженерна химия”
ХТМУ

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата

Елена Кирилова Кирилова е родена на 03.09.1983 г. През 2007 г. завършва ХТМУ, специалност „Инженерна екология и опазване на околната среда”, с образователно-квалификационна степен „Магистър”, професионална квалификация „Инженер – еколог”.

Като редовен докторант в катедра „Инженерна химия” е зачислена на 01.03.2008 г. Отчислена е на 01.04.2012 г. с право на защита. Експерименталните изследвания, представени в дисертационната работа, са извършени в лабораторията за специални материали и високи налягания LSPM в Университет Paris13 с финансовата подкрепа на AUF и програмата Erasmus Mundus.

Научните интереси на докторантката са в областта на инженерната химия (адсорбционни процеси) и опазване на околната среда.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд на тема „Адсорбционни капацитети и физикохимични свойства на микропорести адсорбенти“ съдържа 136 страници и в неговия текст са цитирани 95 (някои от тях се повтарят) литературни източника.

Целта на дисертационната работа е да се намерят подходящи адсорбенти за разделяне и съхранение на газове при стайна температура и високи налягания, да се изследват техните физикомеханични свойства и адсорбционни капацитети

За осъществяване на тази цел са формулирани следните задачи:

- Да се създадът таблетки от прахообразни адсорбенти - активен въглен AC35 и IRN3, както и зеолит 13X;
- Да се характеризират на тези материали чрез изследване на порьозитета им с хелий, рентгено-структурен анализ, определяне на електричното им съпротивление, електронна микроскопия и BET анализи.
- Да се създаде експериментална инсталация за изследване на процеса адсорбция при налягания до 2000 bar.
- Да се изследва адсорбцията на H_2 , C_2H_4 , CO_2 и N_2 върху активен въглен IRN3 при стайна температура и налягания до 700 бара.
- Да се определи влиянието на процеса адсорбция върху структурата на активните въглени.
- Да се направи оценка на топлинните ефекти при адсорбция на H_2 в микро-резервоар при наличие и в отсъствие на адсорбент при налягане 150 bar.

Дисертационният труд се състои от три части – съответно, литературен обзор с обем 38 страници; експериментални техники и процедури, представени на 31 страници и експериментални резултати и дискусия с обем 41 страници. След всяка глава са представени изводи.

Материалът, представен в глава I “Литературен обзор” дава възможност да се приеме, че докторантката успешно е оценила влиянието на различните фактори върху хода на адсорбционния процес. От съществено значение за ефективността на процеса физична адсорбция е структурата на адсорбента, физикохимичните характеристики на адсорбираното вещество и условията при извършването на процеса. В изводите е посочено, че на базата единствено на експериментално получената адсорбционна изотерма не може еднозначно да се определи механизмът на адсорбцията. Според мен за това твърдение трябва да има по-сериозен доказателствен материал и дискусия, още повече, че в дисертационната работа е представена класификация на адсорбционните

изотерми (фиг. 1.5), на базата на които може да се направи качествена оценка на механизма на извършване на адсорбцията.

В тази част на работата е направена критична оценка на различните модели (общо 13 на брой), които дават възможност за количествена оценка на факторите, влияещи върху равновесието при адсорбция. Правилно е отбелязано липсата на универсален модел, който адекватно да описва всички практически случаи.

От съществено значение за правилното разбиране и оценка на хода на адсорбционния процес при свръхкритичните газове е материалът, представен в т.4 на глава I, която има странното заглавие „Адсорбирано количество в газова фаза”. В нея е дефиниран терминът „действително или реално адсорбирано количество”, което определя вида на адсорбционната изотерма при високи налягания (наличие на ясно изразен максимум поради разлика в плътностите на адсорбирания газ и на газа в обема на газовата фаза).

Като естествен финал на тази първа част на дисертационната работа би трябвало да бъдат синтезирани в няколко точки изводи от литературното проучване и да бъдат набелязани конкретни задачи за решаване, които за съжаление липсват. Това, което е представено на стр. 51 на дисертационната работа като „Изводи”, е прекалено общо и не дава възможност за обосновка на следващите стъпки във втората част на дисертационния труд, например, по какви критерии е направен изборът на газовете (водород, етен, въглероден диоксид и азот), чиито „адсорбционен капацитет” е обект на експериментално изследване (според мен терминът „адсорбционен капацитет” в този случай е използван доста френолно; с адсорбционен капацитет се характеризират адсорбентите, а не адсорбатите). Не става ясно по какъв критерий е направен изборът на самите адсорбенти – активен въглен IRH3 и AC35. По мое мнение по-голяма част от отговорността за тези пропуски се дължат на небрежност и липсата на критичност от страна на двамата научни ръководители към докторанта, отколкото на самия докторант.

Втората глава на дисертационната работа, озаглавена „Експериментални техники и процедури”, стартира с представяне на експерименталната инсталация за обемни измервания (фиг. 2.1, стр. 54), проектирана и създадена в лабораторията LSPM в Университета Париж 13 с активното участие на докторанта. Критичен момент при създаване на инсталацията е бил изборът на подходящ материал за изработване на резервоара и на клетката за адсорбция, тъй като по условие те трябва да бъдат надеждни при работни налягания от порядъка на 1000 bar.

Изборът на отделните съставни части на инсталацията за изследване на адсорбционното равновесие е в съответствие със съвременните изисквания за надеждност на работата при високи налягания и в този план докторантът заслужава адмирации.

Контролът на параметрите на експеримента (температура, налягане, дебит) е осъществен чрез програмния продукт LabVIEW, който според представения в работата материал се характеризира с лесен за управление и „дружелюбен” интерфейс.

В тази инсталация е изследвана адсорбцията на четири газа – водород, етен, азот и въглероден диоксид в присъствие на адсорбента активен въглен IRN3. Последният е избран поради голямата му специфична повърхност.

В тази част на дисертационната работа е представена и последователността от стъпки при извършване на експерименталните изследвания (стр. 73), както и характеристика на използваните при експериментите газове и адсорбенти.

В последната част на дисертационната работа, озаглавена „Експериментални резултати и дискусия” са представени резултатите от извършените изследвания и са дискутирани различни факти, установени в хода на изследванията. В обобщен вид те са представени в т. 3 на настоящата рецензия.

3. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд

Научните и научно-приложни приноси в дисертационния труд, така както са представени на стр.124 на дисертацията, са следните:

- 3.1. Експериментално е показана възможността за таблетирание на адсорбентите активен въглен AC35, зеолит 13X и глина, като при активния въглен таблетите са допълнително са стабилизиращи с памучни влакна. Установено е, че добавянето на памучни влакна намалява порьозността на получените таблетки.
- 3.2. Чрез изследвания с електронен микроскоп е доказана микропорестата структура на адсорбентите активен въглен AC35, IRN3 и зеолит 13X. Намерено е, че при таблетирания на зеолит 13X настъпва намаляване на размерите на порите с $(30 \div 40) \%$.
- 3.3. Изследвано е електричното съпротивление на адсорбентите. Констатирано е, че при работните условия адсорбентът зеолит 13X, таблетирания при $p = 1700 \text{ bar}$ е изолатор, докато активният въглен AC35 се характеризира със значителна проводимост.
- 3.4. Експериментално е определена специфичната повърхност на изследваните адсорбенти преди и след таблетирание. Изследвано е разпределението на порите по размери и е констатирано, че изследваните образци на адсорбент активен въглен имат микропореста структура. Установено е намаляване на

размера на порите, респективно на работната повърхност на адсорбентите с повишаване на налягането в процеса на таблетирание, като зависимостта е правопропорционална. С най-висока специфична повърхност се характеризират адсорбентите от активен въглен AC35 и IRH3.

- 3.5. Чрез рентгеноструктурен анализ с помощта на дифрактометър е изследвано влиянието на налягането при таблетирание върху структурата на 6 вида зеолити, производни на зеолит 13X преди и след адсорбция на водород. Констатирано е, че таблетиранието при налягане 400 bar е оптимално за адсорбцията на водород.
- 3.6. Експериментално е изследвана адсорбцията на H_2 , C_2H_4 , CO_2 и N_2 с адсорбента активен въглен IRH3 при изменение на налягането в диапазона от 0 ÷ 700 bar. От характера на адсорбционните изотерми, представени на фигури 3.27 ÷ 3.31 е направен изводът, че адсорбционният капацитет на активния въглен IRH3 спрямо изследваните газове е достатъчен за използването му за практически цели (например, при адсорбционни процеси по технологията PSA (Pressure “Swing” Adsorption). Същевременно получените данни за адсорбцията на водород не са оптимистични по отношение на използването на адсорбцията като метод за съхранение на водород с цел последващото му използване като източник на енергия в двигателите с вътрешно горене.
- 3.7. Експериментално е изследвана адсорбцията на водород в микрорезервоар с работен обем 11 cm^3 налягане (50 ÷ 150) bar. Установено е, че с увеличаване на дебита на подавания в микрорезервоара водород в отсъствие на адсорбент се наблюдава повишаване на температурата до достигане на определена гранична стойност. В присъствието на адсорбент увеличението на температурата е по-съществено поради екзотермичния характер на адсорбционния процес.

4. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд

По темата на дисертационния труд са направени следните публикации:

- 4.1. В международни и национални специализирани издания
Общо: 1 брой в списание с импакт фактор; посочен е още 1 брой, за който не става ясно дали е приета за печат.
- 4.2. Публикации в български списания с редактор
Общо: 3 бр.

4.3. Доклади и постерни съобщения Общо: 4 бр.

Както се вижда от направения баланс на публикациите, техният брой превишава минималните изисквания, заложиени в Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ.

Направените публикации отразяват коректно постигнатите резултати при разработване на дисертационния труд.

От представените за рецензия документи (дисертационен труд, автореферат) не става ясно дали по направените публикации не са забелязани цитати в специализираните научни издания.

5. Критични бележки и коментари

Основните ми критични бележки са следствие от неправилните и неразбираеми конструкции на изречения в текста. Например, „адсорбция на водород в отсъствие на адсорбент, стр. 118, т.2”; „по-силно таблетирание, стр. 125”, „... отделените топлини нарастват с нарастване на дебита, но достигат точка на насищане и не могат да се увеличат повече, стр. 120” и др. подобни.

От текста на дисертационната работа не става ясен механизмът на т.н. „суперактивация” на адсорбента активен въглен IRH3 и бих искал докторантът да коментира този въпрос.

Според мен дисертационната работа би станала по-прегледна, ако след съдържанието бяха приложени списъци на фигурите и таблиците с техните наименования, както и отделен списък на използваните символи.

6. Лични впечатления за дисертанта

Личните ми впечатления от докторантката са от нейните изяви в катедра „Инженерна химия” при обсъждане на дисертационната ѝ работа и участието ѝ в университетските научни събития. Според мен Елена е сериозен и мотивиран млад изследовател с перспективи за развитие

7. Заключение

Авторефератът напълно отразява резултатите и постиженията в дисертацията и са отстранени всички пропуски, установени в дисертацията. Това ми дава основание да препоръчам неговото отпечатване.

На основата на направения анализ на качеството на изследванията в дисертационната работа, използването на съвременни инструментални методи за анализ и идентификация, направената публикация в списание с импакт фактор, актуалността на темата на изследванията по отношение на показаната възможност за съхраняване на водород чрез адсорбция, изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ препоръчвам на Уважаемото научно жури да присъди на докторантката Елена Кирилова Кирилова образователната и научна степен „Доктор” по научното направление 02.10.09 „Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология”

24.04.2013 г.

Рецензент: 
Доц. д-р инж. Стилиан Чаушев