

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационния труд за получаване на образователната и научна степен
„доктор”

Автор: инж. Ива Данаилова Дарданова

Тема: “Изследване на процесите на електрохимично получаване на натриев
хипохлорит”

Рецензент: Цветан Маринов Добрев, доцент, д-р

Рецензията е оформена, съобразно Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ и представлява отговор на 7-те въпроса към рецензентите, за присъждане на образователната и научна степен „доктор”:

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

Ива Данаилова Дарданова е родена в гр. Севлиево през 1981 г., където е завършила средно образование с разширено изучаване на химия и биология. През 1999 г. година е приета за студентка в ХТМУ – София, специалност „Електрохимични технологии и защита от корозия”. През 2003 г. придобива образователно-квалификационната степен „бакалавър” (общ успех отличен 5.64). Есента на 2004 г., след отлично приключен редовен магистърски курс и защитена дипломна работа (изработена във Франция) придобива образователно-квалификационната степен „магистър” (общ успех отличен 5.57). От началото на 2005 г. е редовен докторант по научната специалност „Технология на електрохимичните производства”. През 2008 г. е отчислена с право на защита.

Студентските стажове на Ива Дарданова и дипломните ѝ работи са били в областта на покритията и анодните отнасяния на металите. Дисертационният труд е в областта на електролизните процеси, но с определена екологична насоченост. От лятото на 2008 г. инж. Ива Дарданова работи във фирма, с обект на дейност – химикали, метали, добавки и материали за галванотехниката.

От всичко казано до тук, определено може да се каже, че научните интереси на инж. Ива Дарданова са в областта на приложната електрохимия.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд е в обем от 136 стандартни машинописни страници, включително 33 фигури, 23 таблици и 47 химични и електрохимични реакции и уравнения на математически модели, като е подразделен на увод, литературен обзор, цел и задачи, методи на изследване и апаратурно оформление, опитни резултати и обсъждания, изводи, използвана литература и приноси на дисертационния труд.

Дисертацията, както подчертах по-горе, се отнася към един от най-актуалните екологични проблеми на нашето съвремие и по-конкретно прилагането на съвременни методи за обработка на питейни и промишлени води /Увод/. Електрохимичният метод за получаване на активен хлор, директно в обработваните води /за разлика от реагентния/, е обект на все по-голямо внимание от изследователите през последното десетилетие. Няма никакво съмнение, че това е един изключително актуален, с глобално значение проблем.

Представа за състоянието и развитието на проблема във времето ни дава литературният обзор, представляващ около 1/3 от дисертацията, като цитираната литература обхваща 123 източника, за период от последните 30 години. В този раздел е направен сериозен и задълбочен преглед на публикуваните научни статии по дезинфекция /очистка/ на природни и отпадни води.

В резултат на обобщения анализ на литературните данни, напълно логично е мотивирана целта (целите) на дисертационната работа, свързана с изследването на хлоридни разтвори (NaCl) /концентрирани и разредени/ за получаване на натриев хипохлорит (NaClO). Целта е обособена в 4 задачи, включващи „...изследване влиянието на материала на анода...“; „...параметрите на процеса на електролиза...“, получаване на адекватни „...уравнения на математическите модели...“ и „...физикохимично охарактеризиране на нови катодни материали...“.

Тук трябва да се подчертае, че безспорно решаваща е ролята на научния ръководител на докторантката при избора на темата, целите и задачите на дисертационния труд, което е и съвсем естествено.

В методичната част на дисертацията са представени обстойно използваните експериментални методи и апаратура. Въз основа на информацията от

литературата по проблема и натрупания богат опит в ХТМУ, секция „Електрохимични технологии и защита от корозия“, дисертантката е избрала широк спектър от съвременни експериментални методи за охарактеризиране на условията за получаване на NaClO, чрез определяне на токовата- /добива по ток/ и енергийна ефективност; поляризационни изследвания за изясняване на кинетиката и механизма на процеса, включващи циклична волтамперометрия (CVA), потенциодинамични поляризационни зависимости и корозионни диаграми; сканираща електронна микроскопия (SEM) и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) за определяне на повърхностната морфология и състава на катодните материали; математическо моделиране и оптимизация чрез прилагането на планирани експерименти за получаване на математически модели на сложните многофакторни обекти, както и аналитични методи за анализ и контрол на електролитите.

В експерименталната част са представени резултатите от изследванията на множество „обекти“, с водеща линия при всички – концентрацията на NaCl в комбинация с различни анодни и катодни материали и условия на електролиза.

Проведени са традиционни (класически; еднофакторни) и планирани (многофакторни) експерименти с концентрирани ($\geq 10 \text{ g.dm}^{-3}$) и разредени ($< 1 \text{ g.dm}^{-3}$) разтвори на NaCl.

Въз основа на класическите изследвания на концентрирани разтвори – с аноди, графит и катода, стомана (SS) – е установено, че добивът по ток се повишава чувствително до концентрация на NaCl 100 g.dm^{-3} (фиг.6, с.69). Повишаването на плътността на тока, температурата на електролита и времето на електролиза водят до намаляване на токовата ефективност (фиг.5, с.68 и фиг.7, с.70). Установена е сравнително ниска степен на конверсия на NaCl в NaClO, около 3 - 4 % (с.69). От изследваните аноди най-висок добив по ток е постигнат с ОРТА (представляващ рутениево-титанови оксиди), а най-нисък – при графита (фиг.11, с.74). Потвърдено е, че скоростоопределящият стадий се явява, окислението на хлоридните йони до хлор: $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$ (с.74).

На базата на резултатите от класическите експерименти в концентрирани разтвори на NaCl са определени факторните пространства и реализирани

планирани експерименти, при които са получени адекватни математически модели, полиноми от втора степен, при аноди - графит и катода - стомана, съответно:

- За факторното пространство, определено от плътността на тока и температурата, с изходящи параметри – добив по ток (урав.28, с.81) и маса на получавания хипохлорит (урав.29, с.81). Констатирано е, че при добива по ток водеща е температурата (фиг.13, с.81), а при масата – плътността на тока (фиг.14, с.82);
- За факторното пространство, определено от времето за електролиза и концентрацията на NaCl в р-ра, е наблюдавано съществено намаляване на добива по ток с времето (табл.9, урав.32, с.84; фиг.16, с.85);
- За факторното пространство, определено от времето за електролиза и плътността на тока, е установено почти равностойно, но противоположно действие на факторите върху специфичния разход на енергия (урав.34, с.86 и табл.13, с.88);
- Математическите модели с използването на аноди от Pt-Ti и ОКТА (кобалтово-титанови оксиди) и катод – стомана, показват, че при Pt-Ti времето на електролиза е определящ фактор (урав.38 и фиг.18, с.89), а при ОКТА анода факторите – време и плътност на тока – са почти равностойни (урав.39 с.89 и фиг.19, с.90).

Въз основа на класическите изследвания на **разредени** разтвори на NaCl е установено, че при прилагането на импулсен ток добивът по ток е по-голям, отколкото при прав ток, докато при концентрирани разтвори е обратно (табл.2, с.75). Специфичният разход на енергия при електролиза от **разредени** разтвори, при импулсен ток, е по-малък, отколкото при прав ток, а при концентрираните разтвори – обратно. Логично е даденото в Дисертацията обяснение за благоприятната роля на дифузията при **разредените** разтвори (с.75/76) по отношение на същинската реакция на окисление на $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ и «благоприятната» роля – за страничната анодна реакция при концентрирани разтвори $\text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$. Разбъркването, подобно на импулсния ток влияе върху добива по ток, както при **разредените** така и при концентрираните разтвори (табл.5, с.78).

Принципно изследванията на **разредени** разтвори на NaCl (0.05 g.dm^{-3}) са проведени при много по-ниски плътности на тока, за разлика от концентрираните. Повишаването на плътността на тока води до повишаване на - масата на активния хлор и на добива по ток - и намаляване на специфичния разход на енергия (фиг.20,

с.91). Направен е логичният извод, че с повишаване на плътността на тока нарастването на добива по маса на активния хлор е по-силно изразено от повишаването на напрежението, а от там и намаляване на разхода по енергия (с.92).

Математическите модели при **разредени** разтвори, за зависимостта на масата на активния хлор (m) и специфичния разход на енергия (W) от концентрацията на NaCl и плътността на тока (урав.46 и 47, с.100; фиг.24 и фиг.25, с.101-103) показват, че концентрацията въздейства много по-силно от плътността на тока върху двата изходящи параметъра.

Получените математически модели (за концентрирани и разредени р-ри), адекватно удовлетворяващи експерименталните данни, дават възможност за подбор на оптимални условия за електролиза в хлоридни разтвори.

Спектроскопските (SEM и XPS), потенциодинамичните (E-log*i*), волтамперометричните (CVA) и волуметричните изследвания показват, че термично третираните, отложени върху стомана циркониево-цериеви оксиди (SS/ZrO₂-(Ce₂O₃-CeO₂)/tt/), се характеризират с най-силно развита повърхност (фиг.26.с, с.105), най-ниска стойност на тафеловата константа “b” (табл.20, с.110), с анодни и катодни пикове на CVA както при стомана SS, (фиг.29, с.111) и с най-висок добив на катодно отделяния водород (табл.21, с.113 и фиг.30, с.114). Установено е, чрез XPS, че при термичното третиране настъпва преимуществено трансформиране на Ce₂O₃ в CeO₂ (фиг.27, с.108), което допринася за повишаване на електрокаталитичните свойства на катода по отношение на реакцията на редукция на $2H^+ \rightarrow H_2$, респ. намаляване на дела на страничната катодна реакция: $NaClO + 2e + H^+ \rightarrow Cl^- + NaOH$. Тези резултати недвусмислено потвърждават възможността, термично третираният циркониево-цериев оксид да замести класическия стоманен катод при електролиза в хлоридни разтвори.

От корозионните, E-log*i*, изследвания на катод от стомана без покритие (SS) и такива с циркониево-цериево и триеви оксиди (с два вида съотношения), в концентрирани р-ри на NaCl, е установено, че корозионните потенциали (E_c) на трите вида електроди се отместват в отрицателна посока с повишаване концентрацията на NaCl. Промените на корозионните токове (i_c) не следват същата логика. Различните отнасяния на E_c и i_c са обяснени с промените на константата β

(b) при анодните и катодните участъци на корозионните диаграми (табл.22, с.116). Получените резултати за корозионните отнасяния на новите катодни материали са предварителни и се нуждаят от допълнителни потвърждения, каквото е и изразеното становище в Дисертацията (с.119).

3. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд

Дисертационният труд представлява мащабна експериментална работа с оригинални научно-приложни постижения. Той може да бъде характеризиран като обогатяване на съществуващите знания в областта на хлоралкалната електролиза с възможност за прилагането на научните постижения в практиката при пречистването /дезинфекцията/ на природни и отпадни води.

Формулираните приноси вярно отразяват резултатите от експерименталните изследвания. Първият принос обобщава не само резултатите от класическите експерименти, но е и основа за планираните.

Считам, че получените адекватни математически модели за добива по ток, масата на получавания хипохлорит и специфичния разход на електроенергия са основни приноси, които съществено са допринесли за по-пълното характеризиране на този сложен, многофакторен обект.

Оригинален принос представляват установените зависимости при електролиза от **разредени** разтвори на NaCl, чрез използване на комбинирани оксидни материали с повишени електрокаталитични свойства по отношение на редукцията на водородните йони.

В заключение към тази точка, приемам големият брой изводи в дисертационния труд и формулираните в справката приноси. Те отразяват вярно и пълно основните научни резултати от изследванията.

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

Дисертационният труд на г-жа Ива Дарданова се основава на 6 публикации. Те са отпечатани през периода 2006-2010 г. в авторитетни специализирани (с импакт фактор първите две) списания като: “Bulgarian Chemical Communications”, “Oxidation communications”, “Journal of UCTM” (със забелязан цитат в международно списание) и в сборници от конференции, в пълен текст, с редактори.

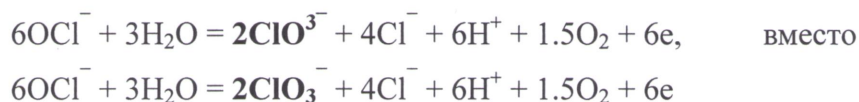
Една част от публикациите са в съавторство само с научния й ръководител, а другите са с няколко съавтора. В 1 публикации тя е на 1-во място, в 3 на 2-ро, и в 2, с повече съавтори, на 3-то място. Няма никакво съмнение, че докторантката е имала водеща роля при оформянето и публикуването на тези статии.

Авторефератът е оформен съгласно изискванията на Закона за развитието на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и Правилника за неговото приложение. Същият отразява правилно основните положения и научни приноси на дисертационния труд.

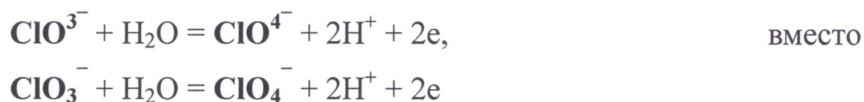
5. Критични бележки и коментарии

Като във всеки печатен материал и тук се срещат технически печатни грешки от вида на “copy” → “paste”, например:

1.1. На стр.12, реакция (1b) е написана:



1.2. На стр.12, реакция (1g) е написана:



1.3. На стр.28, 3-ти абзац/горе, е написано: „... циркулация 130 ml.min⁻¹...”. За да бъде по-ясно, трябва да е даден обемът на клетката или броя на обмените на електролита за определено време, например за 1 час.

1.4. На стр.104, горе, анионът е написан: Cr_2O_7^- , вместо $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и други подобни.

Тези мои забележки като рецензент в никакъв случай не са минус за дисертационния труд. Той е написан чисто, ясно и прегледно и във всяко отношение заслужава много висока оценка.

Тук бих желал да отправя една препоръка към колегите, да предвидят в своите перспективни програми изследване на корозионните отнасяния на новите катодни материали в **разредени** разтвори на натриев хлорид.

6. Лични впечатления за дисертанта

По време на редовната докторантура инж. Ива Дарданова е участвала с доклади на 3 конференции в чужбина. Докладвала е у нас: на 3 научни

конференции с межд.-участие; на 2 национални конференции; на 4 национални младежки сесии и на 1 семинар. Има присъдена 3-та награда на 5-та Национална младежка научно-практическа сесия, 2007 г. През лятото на 2010 г. прави успешна предзащита в ХТМУ, на разширено заседание по научната специалност «Технология на електрохимичните производства».

Предвид на гореказаното и представата, която имам за изследванията от докладванията на дисертантката, моето лично становище е, че дисертационният труд и приносите са лично нейно дело.

Проведените изследвания са допринесли не само до получаване на оригинални резултати, но и за съществено повишаване на образователната и научна квалификация на дисертантката, каквито са и основните цели на докторантурата.

7. Заключение

Пред нас е представен един задълбочен научен труд с ясно формулирана цел и постижения. Дисертационният труд по обем, ниво и значимост на получените резултати отговаря напълно на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за неговото приложение.

За важността и достоверността на изследванията може да се съди, както по постановката на задачата, използваните съвременни експериментални методи, получените оригинални резултати, така и по отговорността, прецизността и последователността при изпълнение на цялостната работа по дисертацията.

Представените в дисертацията резултати са в унисон с тенденциите на времето - провеждане на целенасочени научни изследвания с оглед решаването на основни въпроси на икономиката и екологията.

В заключение позволяете ми с удоволствие и убеденост да препоръчам на уважаемото Научно жури да присъди на инж. Ива Данаилова Дарданова образователната и научна степен “Доктор”.

02.06..2011 г.

Рецензент:



(доцент д-р Цв. Добрев)