

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор”

Научна организация: Химикотехнологичен и металургичен университет - София

Автор на дисертационния труд: Ива Данаилова Дарданова, инж. магистър, редовен докторант в ХТМУ

Тема на дисертационния труд: “Изследване процесите на електрохимично получаване на натриев хипохлорид”

Рецензент: Райчо Георгиев Райчев, професор, дхн, инж.

В рецензията си ще следвам традиционните въпроси при рецензиране на дисертационен труд за образователната и научна степен „доктор”.

1. Актуалност на проблема. Както е известно, методите за електрохимичен синтез на органични и неорганични съединения навлизат масово в практиката поради технологичните и екологични предимства, които предлагат спрямо класическите химични методи за синтез, както и поради възможностите за ефективно управление и автоматизация на процесите. В това отношение широко разпространение в индустриалната практика са получили процесите на електролизно получаване на хлор и хлорни съединения. Значителен интерес през последните години предизвикват методите за електрохимична обработка и пречистване на отпадни води, в т.ч. чрез електрохимично генериране на NaClO (активен хлор), особено чрез електролиза на разреждени хлоридни разтвори. Основни пътища за повишаване на ефективността на този вид електролизни процеси са: оптимизиране на електролизните параметри с оглед повишаване на добива на продукт и намаляване на разхода на електроенергия, разработване на нови електродни материали, усъвършенстване на конструкцията на електролизаторите и т.н. Ето защо считам, че изследванията в настоящия дисертационен труд, насочени към изследване и оптимизиране на процеса на електролизно получаване на NaClO от хлоридни разтвори, са напълно актуални и представляват интерес за електрохимичните технологии, както и за приложението на електрохимични методи за опазване на околната среда.

2. Обща характеристика на дисертацията и познаване на състояние на проблема от докторантката. Рецензираният дисертационен труд е едно комплексно експериментално изследване на основните фактори на процеса на получаване на NaClO чрез електролиза на хлоридни разтвори, с акцент върху електролиза на разреждени разтвори, математично моделиране с цел оптимизация на процеса, както и изпитание на нови електродни материали.

В теоретичната част на дисертацията е направен преглед на литературата в областта на отделяне на хлор при електрохимично окисление на хлоридни разтвори. Основателно в литературния преглед е отделено най-голямо внимание на съществуващите данни за кинетиката и механизма на електрохимично получаване на NaClO и влияние на условията на електролиза върху този процес. Разглежданият в тази част на дисертацията материал е систематизиран добре, изложен е сбито и ясно, което показва, че докторантката е запозната много добре със специализираната литература в изследваната от нея област. В обзора са разгледани принципите и процедурата за математично моделиране, както и възможните математични модели с оглед оптимизация на електрохимичните процеси. Положителното тук е, че литературният обзор завършва със систематизирано заключение за състоянието на проблема, въз основа на което са формулирани основните задачи на дисертационния труд. В дисертацията са цитирани общо 123 литературни източници, публикувани в периода 1980-2010 год.

3. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала. При изследванията по дисертацията са използвани традиционни електрохимични методи – циклична волтаперометрия и потенциодинамична поляризационна методика, физични техники – SEM и XPS за наблюдение на повърхностната морфология и получаване на данни за повърхностния състав на оксидните електроди, аналитични методи за определяне на концентрацията на NaClO в разтвора, както и изчисления на добива по ток и разхода на електроенергия при различни условия на електролиза и др. Приложени са и методите на планиране на експеримента и математично моделиране със софтуерна програма за определяне на съответните коефициенти в математичните модели и за графично представяне на изследваните зависимости в моделите. Избраните методи са съвременни и традиционни за този тип изследвания и правилно приложени, поради което достоверността на експерименталния материал не буди съмнение.

Тук бих желал, обаче, да отбележа и някои слабости и пропуски в дисертационния труд: *(а)* Не е ясно, защо основните изследвания с математично моделиране за оптимизация на процеса на електролиза, както в концентрирани, така и в разредени хлоридни разтвори са проведени с графови аноди, които имат най-лоши електрохимични показатели от изследваните анодни материали; *(б)* не са мотивирани избраните граници от концентрации на NaCl ($0,05-0,45 \text{ g.dm}^{-3}$) за „разредени“ разтвори; *(в)* не е мотивиран избора на 1M NaOH като моделен разтвор за електрохимичните (поляризационни и волтаперометрични) изследвания на оксидните електроди; *(г)* Потенциодинамичните поляризационни криви не са достатъчни за характеризиране на корозионната устойчивост на изследваните оксидни електроди. В регистрираните стойности на корозионния ток за различни оксидни слоеве не са отчетени и възможните различия в повърхностната грапавост на електродите и др.

Независимо от тези пропуски и непълноти, по мое мнение, дисертацията е структурирана логически добре и е оформена отлично в техническо отношение.

4. Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд. Приносите в дисертацията имат научно-приложен характер и се отнасят до получаване на потвърдителни факти и до разкриване на нови закономерности и факти относно електролизата на разредени хлоридни разтвори и за нови електродни материали. По мое мнение, *основните научни приноси* на дисертационния труд могат да се резюмират накратко, както следва:

1) Направена е сравнителна оценка на известни аноди (графитов, оксидно-рутениево титанов, платиниран титанов и оксидно-кобалтов титанов анод) за електролизно получаване на NaClO от концентрирани хлоридни разтвори. Получените резултати имат основно потвърдителен характер и изглеждат оправдани преди всичко с образователните цели на дисертацията.

2) Проведени са изследвания на процеса на получаване на NaClO чрез електролиза на разредени хлоридни разтвори и са установени зависимости между условията на електролиза (плътност на тока и концентрация на NaCl) и добив по ток и разход на електроенергия. Резултатите от тези изследвания, по мое мнение, са най-съществен принос на дисертационния труд и с най-голяма стойност за практиката.

3) Приложени са методите на математично моделиране за оптимизация на процеса на получаване на NaClO по отношение на добива по ток, маса на получавания NaClO и разход на електроенергия при електролиза, както на концентрирани, така и на разредени хлоридни разтвори. Получените коефициенти на корелация (92-98%) са указание за адекватността на използваните математични модели.

4) Установено е, че при електролиза на разредени хлоридни разтвори с импулсен ток, добива по ток нараства, а специфичният разход на електроенергия - намалява в сравнение с електролиза с прав ток. Тези резултати, макар и с доста качествен характер, показват за една възможност за повишаване на ефективността на процеса на получаване на NaClO и следва да бъдат разширени.

5). Получени са данни за повърхностната структура, електрохимични свойства и корозионна устойчивост на електрохимично получени слоеве от оксиди на Zr, Ce и Y, в различно съотношение, като катодни материали при електролизно получаване на NaClO и е установено, че използването на този вид катода води до увеличение на добива по ток при електролизата до 10%. Този резултат е указание за една възможност за замяна на класическата хроматна обработка на хлоридните разтвори за снижаване на редуцията върху катодите на получавания при електролизата NaClO.

5. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертанта. От предоставените ми материали стигам до извода, че дисертационният труд е в значителна степен лично дело на докторантката, като изследванията са проведени в катедра „Неорганични и електрохимични производства“ при ХТМУ под ръководството на нейния научен ръководител доц. д-р Любомир Петков. Особено полезни за провеждане на изследванията по нови оксидни катода са предоставените образци от електродни материали и консултациите от проф. Д. Стойчев от ИФХ-БАН.

6. Публикации по дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на общо 6 публикации, в т.ч 3 публикации в списания с ИФ (1 - в *Bulg. Chem. Commun.* и 2 - в *Oxidation Commun.*), една публикация в университетско издание – JUCTM, и два доклада - публикувани в пълен текст в съответните сборници на международна научно-техническа конференция (Чехия/2006 год.) и на национална младежка конференция, с редактор и научен комитет. Освен това, резултати от дисертационния труд са представени на различни национални научни форуми с общо 9 доклада и постери, публикувани като резюмета. Така, че по наукометрични показатели дисертацията надхвърля значително препоръчителните изисквания в Правилника на ХТМУ за придобиване на научни степени (чл. 11, т. 4).

7. Приложение на резултатите от дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията имат пряко отношение към практиката и по-специално – към електрохимичните технологии. Установените зависимости между условията на електролиза и добива по ток и разход на електроенергия за получаване на NaClO, в условия на електролиза на разредени хлоридни разтвори, могат да бъдат добра основа за технологични решения за „in situ“ електролизно генериране на активен хлор за пречистване на отпадни и силно замърсени води. Данните за катодните отнасяния на слоеве от оксиди на Zr, Ce и Y при електрохимичното получаване на NaClO и особено – за възможностите за повишаване на токовата ефективност при използване на този тип електроди като катода са полезни в усилията за търсене на нови ефективни електродни материали за този процес. От практически интерес са и данните за използване на импулсен ток за понижаване на специфичния разход на електроенергия при електролизно получаване на NaClO от разредени хлоридни разтвори.

8. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания. Като бележки, или по-скоро - като препоръки при бъдещи изследвания по проблеми на дисертационния труд, бих желал да обърна внимание на следното:

а) Необходимо е да се разширят и задълбочат изследванията, особено във фундаментален аспект, върху кинетиката и механизма на електрохимично получаване на NaClO от разредени хлоридни разтвори. Нужно е така също да се направи по-пълна технологична и икономическа оценка на ефективността на процеса на получаване на NaClO при електролизата на разредени хлоридни разтвори, изясняване на сферите на възможни приложения този електрохимичен метод за „in situ“ обеззаразяване и пречистване на води др.

б) С оглед изясняване на възможностите за приложение като катода при електрохимично получаване на NaClO, е наложително да се разширят изследванията върху електрохимичните отнасяния и корозионната устойчивост електродите от оксиди на Zr, Ce и Y в хлоридни разтвори. Използваните електрохимични методи тук биха могли да се разширят със съвременни нестационарни методи, като импедансна

спектроскопия, която е особено полезна при изучаване на многостадийни електрохимични процеси и при формиране на повърхностни съединения, както и да се съчетаят по-тясно електрохимичните методики със съвременни физични техники за наблюдение на характера на корозионните поражения, изменения в състоянието и състава на повърхността на електродите, и особено - на промени в тяхната електрокаталитична активност по отношение на реакцията на отделяне на водород и устойчивост при продължителна електролиза и др.

в) Необходими са така също специализирани изследвания върху подбора и корозионната устойчивост на конструкционни материали за оборудването и електролизната апаратура за получаване на NaClO от разредени хлоридни разтвори.

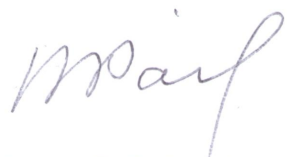
9. Преценка на автореферата. Авторефератът отразява коректно и достатъчно пълно основните резултати на дисертационния труд.

10. Заключение. В заключение считам, че представената ми за рецензиране дисертация по обем, методично ниво, научно-приложни приноси и публикации в научната литература отговаря на традиционните изисквания за дисертационен труд и на Правилника на ХТМУ за придобиване на научни степени (чл. 11, т. 1 и т. 4).

На базата на всичко изложено по-горе, като изхождам преди всичко от научно-приложните приноси на дисертационния труд, значението на получените резултати за електрохимичните технологии, както и успешното изпълнение на образователните цели на докторантурата, препоръчам на членовете на Научното жури за провеждане на публична защита на по-горния дисертационен труд, да гласуват за присъждане на образователната и научна степен "доктор" на инж. Ива Данаилова Дарданова.

София, 17.05.2011 г.

Рецензент:


/проф. дхн Р. Райчев/