

на дисертация на тема: "Дизайн и изследване сорбционния капацитет на перспективен въглен катализатор за защита от някои високотоксични вещества ( $\text{HCN}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{Cl}_3\text{CNO}_2$ )" за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ по научна специалност 5.10. „Химични технологии“ (Техника на безопасността на труда и противопожарна техника) на инж. Лилия Валериева Маноилова с научен ръководител доц. д-р инж. Радостин Николов от проф. д-р Нарцислав Петров, лаб. ХТГ при ИОХ с ЦФ-БАН.

Лилия Маноилова е представила пълен комплект документи, съгласно Правилника на ХТМУ-София за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности, съгласуван със ЗРАСРБ. Тези документи показват удовлетворяване на изискванията за провеждане на защитата.

### **Представяне на докторантката.**

Лилия Валериева Маноилова е родена на 04.04.1987 г. в гр. Дупница. Средното си образование завършва през 2006 год. „Професионална гимназия по хранително-вкусови и химични технологии“, гр. Дупница. През 2011 г. получава образователно-квалификационната степен *бакалавър* по специалност Неорганични химични технологии, модул „Безопасност на производствата и защита при бедствия и аварии“ -, професионална квалификация – инженер-химик, в ХТМУ, София,

а през 2012 г. образователната степен *магистър* специалност: „Безопасност на производствата“ професионална квалификация – инженер – химик, ХТМУ, София.

На 01.03.2013 год. е зачислена като редовен докторант по научна специалност "Химични технологии" (Техника на безопасността на труда и противопожарната техника), ХТМУ, София. От 06.06.2017 г. е назначена на длъжност асистент в катедра „ОХТ“, ХТМУ. Владее руски и английски език.

## **Количествена характеристика и обща оценка на дисертационната работа.**

Дисертационният труд е изложен на 171 страници и съдържа 26 фигури, 38 таблици и са цитирани 133 литературни източника. Дисертацията включва Литературен обзор, завършващ с изоди и формулиране на целите и задачите и изложен на 75 страници, Експериментална част на 21 страници, Резултати и дискусия 64 страници, Изводи на 2 страници, Приноси на 1 страница, Литература и две приложения, включващи Излезли от печат публикации с резултати от дисертационния труд – 4 , Списък на участията в научни мероприятия – 8. От гледна точка на съотношение между отделните части дисертацията е добре структурирана.

Дисертацията е написана на много добър професионален език и е оформена добре. Прегледът на литературата е всеобхватен, изчерпателен, критичен и информативен. Целта на дисертацията и задачите са дефинирани като логично продължение на литературния обзор.

Подробно са описани използваните методи на получаване на противогазовите въглени. Много информативно са представени многобройните методи за анализ използвани в дисертацията. Всичко това е изложено изчерпателно и с разбиране.

Убедително се възприема и основната част на дисертацията, посветена на получените резултати и тяхната интерпретация.

На този етап приносите на дисертационния труд имат както фундаментален характер като обогатяват съществуващите знания в тази област, така и приложно значение.

Както бе отбелязано основната част от резултатите е направена достояние на научната общност чрез представяне на научни форуми и отпечатване в научни списания.

Отбелязаното дотук е много сериозна предпоставка за нейната успешна защита.

### III. Научна същност на дисертацията.

Благодарение на развитието на химическата наука, понастоящем функционират голям брой предприятия, произвеждащи различни продукти. Производствени аварии и особено пожари водят до изтичане или формиране при смесване на органични и неорганични вещества на особено опасни за здравето на човека субстанции. Същевременно въпреки забраната за производството и употребата на бойни отровни вещества /БОВ/ се наблюдава прилагането им при локални войни в различни части на света като средства за масово поразяване. Най-ефективната форма за защита на населението при подобни случаи са средствата за индивидуална защита, които съдържат материали задържащи или разграждащи опасните субстанции. В този смисъл създаването и изследването на ефективността на такива материали спрямо особено токсични вещества е била и сега е актуална задача. Изследванията, които са обект на дисертационната работа, имат съществен принос към екологията и защитата на населението при производствени аварии и злонамерена употреба на БОВ.

Целта на дисертационния труд е създаване на нов тип активни материали на основата на активен въглен, с нанесена подходяща активна фаза и определяне на тяхната ефективност за почистване на въздуха от парите на някои високотоксични субстанции като  $\text{Cl}_3\text{CNO}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{HCN}$ . Логично са формулирани задачите, изпълнението на които да осигури успешното достигане на поставената цел.

В литературния обзор са разгледани подробно средствата за индивидуална и колективна защита, активните въглени и тяхното охарактеризиране за използване като средство за защита, импрегнацията им с активна фаза и ролята и за техните защитни свойства.

Особено задълбочено и с разбиране е изложена частта от литературния обзор, свързана с описание на порестата текстура на активните въглени и прилаганите методи за анализ,

а така също и методите за изследване на сорбционните параметри и динамичния адсорбционен капацитет на противогазовите въглени.

В експерименталната част подробно са представени процедурите по които са получени различните активни материали, както и използваните съвременни физико-химични методи за анализ. Подробно и компетентно е представено изследването на порестата текстура на въглена и химичния характер на неговата повърхност, които имат съществено значение за нанасянето на активната фаза и свойствата на получения материал.

Чрез стандартна импрегнационна процедура с различни активни фази са получени 14 образеца противогазови въглени. Използвани са допълнителни модификатори  $K_2CO_3$  (2-8 mass.%) и триетилендиамин и е изследвано тяхното влияние върху текстурните параметри на синтезираните газови въглени. Описано е получаването на всеки образец. Пред синтезираните нов тип активни материали докторантката поставя предварителни изисквания, които трябва да бъдат изпълнени. Не е удачно да ги преразказвам, поради което ще ги цитирам.

- висока ефективност, не по-ниска от тази на ASC Whetlerite въглените;
- повишена устойчивост към стареене при съхранение и експлоатация;
- ефективна защита срещу парите на някои от най-често отделяните токсични вещества в случаите на пожари като циановодород и фосген;
- състав на активната фаза несъдържащ (или съдържащ минимални количества) - от  $Cr^{6+}$  и недопускащ формирането в работен режим на вторични (странични) продукти като дициан над допустимия праг в сравнение с ASC Whetlerite въглените;
- отделните импрегнационни компоненти да бъдат съвместими помежду си и да участват в общи реакции.

Въз основа на поставените изисквания правилно са поставени задачите, по които трябва да се работи, за да се постигне поставената цел на дисертацията.

Получените образци са подробно характеризирани с помощта на голям брой физико-химични методи за анализ – атомно абсорбционен анализ, рентгенофазов анализ, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, инфрачервена спектроскопия и др. Много старателно е определена порестата текстура изходния въглен и получените на негова основа образци. Докторантката е синтезирала циановодород, фосген и хлорпикрин за нуждите на изследването. Проведени са адсорбционно динамични изследвания на всички получени въглен-катализатори. Защитните свойства на получените противогазови въглени (въглен катализатори), включително на модифицираните образци са изследвани за рзличните механизми на обезвреждане – физична адсорбция ( $\text{Cl}_3\text{CNO}_2$ ), каталитична сорбция ( $\text{HCN}$ ) и каталитично обезвреждане. Получени са данни за времето на защитно действие по отношение на трите токсични субстанции /хлорпикрин, фосген и циановодород/ на всички получени въглен-катализатори. Данните са интерпретирани от гледна точка на нанесената активна фаза, на допълнителните такива/ $\text{K}_2\text{CO}_3$ , триетилендиамин/ и получените резултати за порестата им текстура. Направени са логични интерпретации, както от гледна точка на активната фаза и текстурата на образците, така и от гледна точка на химичните свойства на токсичните вещества. Разгледана е ролята на физичната адсорбция и химичните взаимодействия /каталитична сорбция и каталитично обезвреждане/ на нанесените активни фази и синтезираните токсични вещества /хлорпикрин, фосген и циановодород/.

### **Приноси на дисертацията.**

Основният принос на дисертацията е синтезирането на нов тип противогазови въглени на основата на Cu, Zn и Mo, като алтернатива на съществуващите. Те се характеризират с

достатъчно висока защитна ефективност и не съдържат  $\text{Cr}^{6+}$ , който при продължителен престой се редуцира до  $\text{Cr}^{3+}$ .

Направените заключения за различните механизми по които протича протича задържането на избраните различни токсични нещества са индикация за насоките по които трябва да се работи за увеличаване времето на защитно действие на газовите въглени спрямо дадено токсично вещество, съобръзани с неговите химични и физични свойства.

Изследването на влиянието на различните фактори като пореста текстура на газовите въглени и химичния характер на нанесената активната фаза върху времето на защитно действие на даден въглен също е важен принос. Резултатите и тяхното интерпретиране трасират пътя за по-нататъшно подобряване на качеството на въглените предназначени за шихта на противогаз. Това може да бъде постигнато чрез подобряване на основата на полученото знание на текстурните параметри на въглена и оптимизиране състава на нанесената активна фаза.

Като цяло дисертационният труд представлява стъпка напред в една трудна и много важна област, а именно производството на подходящи материали с добра ефективност при задържане на силно токсични вещества от химичната промишленост или представляващи средства за масово поразяване /БОВ/. Докторантката е извършила в това направление голям обем работа, при което демонстрира много добра теоретична подготовка и експериментална сръчност.

## **V. Съображения и препоръки.**

Към дисертационния труд не намирам основание да отправя съществени критични бележки.

Бих отбелязал, че може да се желае повече от качеството на представения на фиг. 5 FTIR спектър на изходния активен въглен.

В табл. 10 са представени данните от приложения неутрализационен метод на Бьом за определяне на кислородните групи с нарастваща киселинност, но липсва резултата от титруването с натриев етилат.

Забележките имат периферно значение и не засягат качеството на представения дисертационен труд.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ:** Представеният дисертационен труд е завършена, актуална и много добре изпълнена разработка, свързана с получаването на ефективни газови въглени за защита на населението от силно токсични вещества с промишлен произход или преставащи средства за масово поразяване. С него докторантката се представя като квалифициран изследовател, владеещ аналитичните практики и способен да поставя и решава проблеми от научен характер.

На основание на това с убеденост **предлагам** на *почитаемото Научно жури* да присъди образователната и научна степен „доктор“ по научна специалност 5.10. „Химични технологии“ (Техника на безопасността на труда и противопожарна техника) на инж. Лилия Валериева Маноилова.

18.04.2018 год.

Рецензент:



/проф. д-р Нарцислав Петров/