

РЕЦЕНЗИЯ

На дисертационния труд на тема „Дизайн и изследване сорбционния капацитет на перспективен въглен катализатор за защита от някои високотоксични вещества (HCN, COCl₂, Cl₃CNO₂)” по научната специалност 5.10. „Химични технологии” /Техника на безопасността на труда и противопожарна техника”/ на инж. Лилия Валериева Маноилова, редовен докторант при катедра „Основи на химичната технология” при Факултет по химични технологии при Химикотехнологичен и Металургичен университет - София, с научен ръководител доц. д-р инж. Радостин Николов Николов

от проф. д-р инж. Теменужка Крумова Будинова Петрова при Институт по Органична Химия с Център по фитохимия – БАН.

Представяне на докторантката:

Инж. Лилия Валериева Маноилова е родена през 1987 г. в гр. Дупница. През 2012 г. получава образователно квалификационна степен-бакалавър по специалност: Неорганична химична технологии, модул „Безопасност на производствата и защита при бедствия и аварии” - професионална квалификация-инженер-химик, а през 2012 г. образователно-квалификационна степен-магистър по специалност: „Безопасност на производствата” при Химикотехнологичен Университет-София.

Описание на дисертационния труд

Дисертационният труд е представен на 182 страници като съдържа 38 таблици, 26 фигури и включва 133 литературни източници, литературен обзор, цел и задачи, експериментална част, резултати и дискусия, изводи от експерименталната част, приноси и литература.

Рецензираният материал е представен с логична последователност, като е разделен на няколко глави, като литературният обзор съдържа 4 глави, експериментална част съответно 3 глави, а частта на резултати и дискусия съответно 6 глави.

Дисертационният труд е включен в 4 научни публикации и представен на 8 научни национални форуми с устни и постерни доклади.

Значимостта на разглежданата тематика-защита от промишлени и други високотоксични вещества съществува от десетилетия и не е загубила своята изключителна актуалност във връзка с нарастващата опасност от тероризъм за осигуряването на безопасността на населението и до днес. Във връзка с това, докторантката съвсем удачно се е насочила към тази тематика, с цел търсене на нови възможности за получаването на модифицирани

високоэффективни адсорбционни материали, а именно въглен-катализатори за защита от редица високотоксични вещества/ циановодород, фосген, хлорпикрин /, и представеният ми за рецензиране материал представлява ново начало в тази насока.

Представеният литературен обзор е информативен и изчерпателен, доколкото това позволява тематиката на разглеждания проблем, тъй като предполагам, че поради секретност има ограничен достъп до литературните източници. На базата на литературния обзор е направена критична оценка относно използваните адсорбционни материали, като са оценени възможностите им за приложение за отстраняване на високотоксичните вещества. Докторантката аргументирано е показала необходимостта от разработването на други технологии за получаването на ново поколение импрегнирани активни въглени, на основата на различни импрегнационни състави на базата на съществуващия ASC Whetlerite, в който съдържанието на Cr^{6+} следва да бъде минимизирано или отстранено.

Задачите и целите на дисертационния труд са представени ясно и обосновано.

В експерименталната част са включени 3 глави относно получаването на материалите въглен-катализатори, характеристиката на получените източници, като последната глава е посветена на изследване на защитните свойства на образците въглен-катализатори спрямо парите на изследваните токсични вещества : фосген, циановодород, хлорпикрин.

Първата глава включва синтез на образците въглен-катализатори, като за изпълнението на поставената цел е избран импрегнационния метод. Синтезирани са различни модели импрегнирани въглени чрез стандартна импрегнационна процедура, като са използвани самостоятелно или в комбинация различни соли: основен меден карбонат, цинков оксид, хромен оксид, молибденов оксид и сребърен нитрат, в някои случаи към импрегнационния разтвор се добавя калиев карбонат и триетилендиамин. По този начин са получени 14 моделни образци въглен-катализатори.

Във втората част на експерименталната част са приложени съвременни физикохимични методи за анализ на получените материали - въглен катализатори: химически анализ на нанесените фази, определяне на изоелектричния пункт, рентгенофазов анализ, рентгеново-фотоелектронна спектроскопия. Проведен е така също и адсорбционно-текстурен анализ, включващ построяването на адсорбционни изотерми, определяне на специфичната повърхност по БЕТ, общ обем на порите, обем на микропорите, обем на мезопорите. Резултатите от приложените физикохимични методи показват убедително, че докторантка е запозната много добре с тях и показва умения при интерпретирането на получените резултати.

Третата част на експерименталната част е фокусирана върху получаването на токсичните вещества, необходими за измерване на защитните свойства на синтезираните образци въглен- катализатор спряма парите на определени отровни вещества като за тази цел са синтезирани хлорпикрин, фосген и циановодород. Представена е и конструирана динамична апаратура/един от значимите приноси в разглеждания дисертационен труд/, в която се провеждат адсорбционно-динамичните изследвания за определяне на защитното действие на образците въглен-катализатори. Експериментите са реализирани в тази апаратура чрез пропускане на паровъздушна смес със зададена концентрация на токсичните моделни вещества. Анализът на концентрацията на паровъздушната смес и времето на защитно действие на въглен-катализаторите е изследван чрез прилагането на химически методи на анализ.

В третата глава : Резултати и Дискусия – са обсъдени задълбочено резултатите от проведените изследвания, като дисертантката е показала качества на компетентен изследовател, способен да анализира и дискутира получените резултати, което да доведе до решаването на поставените научни проблеми.

Аргументирано са представени резултатите от избора на активния въглен, получен от биомаса /кайсиеви костилки/, който е използван като модел за сравнение с образците въглен-катализатори получени на основата на Whetlerite тип въглен. Показано е, че развитата порьозна структура с доминиращото присъствие на микропори и мезопори напълно съответствува на изискванията за използването му като адсорбиращ въглен за силнотоксични вещества.

Представени са и са дискутирани резултатите от изследванията и характеристиката на синтезираните от нов тип въглен-катализатори на основата на Cu, Zn, Mo, Ag в различни комбинации в състава на импрегнатите, не съдържащи /или съдържащи в незначителни количества/ Cr^{6+} на основата на стандартния тип Wketlerite. Показано е, че обемът на микропорите се запазва в достатъчна степен при импрегнирането, за да се осигури ефективна защита от токсичните вещества, които се сорбират по механизма на физичната адсорбция в тези микропорите. Установено е, че намалението на обема на микропорите не представлява проблем за достъп на молекулите на токсичните вещества до сорбиращите микропори на противогазовите въглени.

Дисертантката е провела и задалбочено изследване относно влиянието на добавки като калиев карбонат и триетилендиамин в импрегнационните състави, въведени за модифицирането на противогазовите въглени от типа Whetlerite. Проследени са и измененията в параметрите на текстурните параметри с цел оценка на ефективността на получените образци. Показано е, че въздействието на тези добавки, включени в

нанесените прекурсори върху базисния въглен, улесняват при термичното третиране и последващата миграция на фазите с частичното запълване на най-едрите мезопори.

Задълбочено са изследвани и другите синтезирани въглени като Cu-Zn и Cu-Zn-Mo противогазови въглени, както и техните модифицирани образци с калиев карбонат и триетилендиамин. Проследени са измененията в текстурните параметри и е направен химическия анализ на повърхността за определяне на тяхната ефективност при защита от токсичните вещества.

Изследвани са защитните свойства на получените противогазови въглени /въглен катализатори/, включително и на модифицираните образци спрямо синтезираните токсични вещества като това се реализира чрез различни механизми на обезвреждане: физична адсорбция за хлорпикрин, каталитична сорбция за циановодород и каталитично обезвреждане, комбинирано с хемисорбция на продуктите на превръщане на парите на фосгена.

Установено е, че от изследваните типове катализатори спрямо парите на хлорпикрина най-висока ефективност показва активния въглен получен от кайсиеви костилки, и именно този факт показва определящата роля на физичната адсорбция, тъй като този въглен се отличава със своята микропорьозност.

Показано е, че от изследваните типове катализатори по отношение парите на фосгена най-високо време на задържане е отчетено при образците от Whetlerite тип. Синтезираните нови типове въглени /включително модифицираните образци/ показват време на задържане еквивалентно с това на повечето съществуващи противогазови въглени.

Доказано е, че синтезираните образци въглен катализатори показват ефективност за обезвреждане на циановодород във въздуха, съизмерима с тази на стандартния Whetlerite тип въглен, а така също и на модифицираните образци, получени от тях. Показано е, че модифицирането с калиев карбонат и етилендиамин повишават времето на задържане на образците въглени при импрегнирания с медно-цинковоамиакатен разтвор, хромена киселина и сребърен нитрат въглен-катализатор, както и същия, допълнително модифициран с калиев карбонат, а и на активния въглен, импрегниран със смесен медно-цинково-молибденов амиакатен разтвор с включен сребърен нитрат, и също така последващо модифициран с триетилендиамин въглен-катализатор.

Установено е, че при превръщането на циан (дициан) до нетоксични продукти най-голяма ефективност показват образците въглен катализатори, доказали ефективността си и спрямо циановодора.

Докторантката е извършила огромна по обем експериментална работа по получаването на 14 вида активни въглени-катализатори, които успешно е приложила за ефективно обезвреждане на силнотоксични отровни вещества като фосген, циановодород, хлорпикрин и циан (дициан). Резултатите са интерпретирани задълбочено, обосновано с логичен преход от един раздел към друг.

Основните научни приноси постигнати при разработването на този дисертационен труд са следните:

1. Синтезирани са нов тип въглен катализатори/противогазови въглени/ алтернативни на противогазовите въглени от ASC Wherlerite тип, характеризиращи се с достатъчна висока защитна ефективност, но несъдържащи / или с минимално съдържание/ на Cr^{6+} на основата на Cu, Zn /с или без Mo/ при запазена технология за получаване на ASC Whetlerite въглените.
2. Изследвано е влиянието върху защитните свойства на новосинтезираните въглен катализатори/противогазови въглени/ на добавки от калиев карбонат и тритетилендиамин в състава на импрегнатите им, като е доказана възможността за повишаване на защитните свойства на въглените чрез включване на определени количества от добавките /VSZC-A2 по парите на фосген и VSZC-A4 респективно VSZM-T спрямо парите на циановодород и цианоген без промяна в базисната технология за получаването на въглен-катализаторите.
3. Обяснена е близостта в текстурните параметри на противогазовите въглени, съдържащи различен елементен състав на фазата/респективно с различни химични свойства и йонни радиуси на елементите/, но получени по една и съща технология. Това позволява чрез оптимизация на параметрите на тази технология да се постигнат подобряване на текстурните параметри, както на новополучените, така и на другите типове противогазови въглени.

Авторефератът напълно отговаря на ръкописа на дисертационния труд и точно възпроизвежда най-съществените резултати.

По дисертационния труд могат да се направят и някои незначителни забележки:

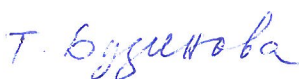
1. Допуснати са някои печатни и терминологични грешки като: стр.87 - в схемата за експерименталната динамична апаратура липсва обозначението на апарат 11, стр. 101 знака „по-малко“ би трябвало да бъде „по-голямо“, стр. 128 неточност при обозначенията на въглените, израза β афинност -би трябвало да се замени с афинитет.
2. Неточно е заглавието на таблицата относно съдържанието на функционалните групи на кислорода. В таблицата са представени реактивите, с които са определени количествата на функционалните групи на кислорода. Така както е представена таблицата би трябвало да има заглавие: неутрализация на функционалните групи на кислорода – съдържанието на отделните групи се определя като разлика между разхода на отделните количества

реактиви. Не е отразено и съдържанието на карбонилните групи . Даденото количество за базичните групи е доста високо, което не е присъщо за този тип въглен /предполагам, че това се дължи на печатна грешка – реалната стойност би трябвало да бъде 0.75/, както и стойността на рН /7.1/ тъй като синтезирания активен въглен от кайсиеви костилки има алкален характер.

3. Принос към дисертационния труд са и изследванията относно защитните свойства на активния въглен, получен от биомаса /кайсиеви костилки/ - използван като модел за сравнение. Той показва значителна ефективност спрямо токсичното вещество хлорпикрин и има ниска себестойност, тъй като е отпадъчен продукт. Този принос, забелязан от мен, обаче не е отразен в дисертацията, и аз препоръчвам да се добави към другите приноси.

Предполагам, че на този етап от изследванията публикациите не са цитирани, но резултатите са докладвани на научни форуми и научната общност е запозната вече с тези изследвания, които са изключително актуални и представляват съществен научен принос, но и при разработване на бъдещи технологични методи за обезвреждането на силно токсични вещества при аварии и инциденти. На този етап приносите в дисертационния труд са предимно от фундаментален характер, но са очертани перспективите за тяхното бъдещо приложение. Предпоставка за успешното развитие на по-нататъшни изследвания в тази област - обезвреждане на токсични вещества посредством различни адсорбционни материали и техники, са и съвместните усилия при провеждането на експериментите с колеги от ИОХЦФ-БАН и ИОНХ-БАН.

В заключение искам да изразя категоричното си становище, че представеният за рецензия дисертационен труд представлява завършена изключително актуална работа - тематиката на разглеждания проблем е значима и показва перспективността на използването на разработените материали въглен-катализатори за защита от промишлени и други токсични вещества. Дисертационният труд, който рецензирам е представен на много добро научно ниво, докторантка се представя като квалифициран изследовател, с изградени качества на учен, способен да решава въпроси от научен характер и горещо апелирам към Уважаемото Жури да й присъди научно-образователната степен доктор по научната специалност "5.10. Химични технологии" /Техника на безопасността на труда и противопожарна техника/

РЕЦЕНЗЕНТ: 
/Проф. Теменужка Крумова Будинова/

26.04.2018 г.