

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване
на образователната и научна степен “доктор“
по научната специалност 4.4. Науки за земята (Минералогия и Кристалография)

Автор на дисертационния труд:

Борислав Живков Барбов, Институт по Минералогия и Кристалография „Акад. Иван Костов“ – БАН

Тема на дисертационния труд: „Синтез на зеолит Бета и зеолит NaX в присъствие на зародиши“

Рецензент: *доцент д-р Силвия Живова Тодорова, Институт по катализ-БАН*

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем в научно и/или научно-приложно отношение.

Дисертационният труд на Борислав Барбов е насочен към изключително интересни и актуални тематики, както от научна, така и от научно-приложна гледна точка, а именно синтезиране на наноразмерен зеолит Бета и синтез на зеолит NaX от въглищна пепел. Зеолитите са алумосиликатни съединения с широко приложение в редица промишлени процеси, като адсорбенти, катализатори или носители на катализатори. Широката употреба на зеолитите се дължи на двете им основни свойства, които ги отличават от всички останали минерали - селективното сорбиране на молекули с различна големина и лесното осъществяване на йонен обмен. Един основен недостатък на зеолитите е, че тяхната подредена микропореста система от канали понякога води до дифузионни ограничения на реагентите, което съответно намалява тяхната ефективност. През последното десетилетие, много усилия са насочени към синтез на зеолити, при които достъпът до каталитично активните центрове е улеснен, а дифузионните ограничения са намалени. Два са подходите за постигане на тази цел- синтезът на зеолити с размер на частици в субмикронната и нанометричната област (нанозеолити) и създаване на допълнителна порьозност. Интересът към нанозеолитите произлиза от възможност за финна настройка на повърхностни и структурни свойства, посредством вариране на размера на кристалите, морфологията, активната повърхност. В първата част на дисертационната работа се разглежда синтез на нанозеолит тип Бета, посредством добавяне на зародиши в синтезния гел.

Синтезът на зеолити от въглищна пепел е сравнително ново направление в науката. Пепелите, получени от изгаряне на въглища са сериозен екологичен проблем. Средния годишен добив на твърди продукти от горивните инсталации за въглища в света е 500 милиона тона, като пепелта е 70 % от тях. Разработени са много подходи за използване на пепелите, главно в производството на цимент и бетон. Тъй като основните компоненти във въглищната пепел са алуминий и силиций, тя успешно може да се използва за синтезът на зеолити, което води до получаването на продукт с по-висока добавена стойност в сравнение с използването ѝ като добавка. Поученият от докторанта зеолит NaX е тестван и като адсорбент за CO₂. Известно е, че въглеродният диоксид е основният парников газ, в най-голямо количество. За да остане, обаче, повишаването на температурата под 2 ° C в сравнение с прединдустриалните нива, глобалните емисии на CO₂ ще трябва да бъдат

намалени от 80 до 95% до 2050 г., според четвъртия доклад за оценка на IPCC (Междуправителствена група по изменение на климата). Една съществена част от дисертацията на Борислав Барбов е насочена към решаването едновременно на два от най-актуалните и сериозни екологични проблеми: оползотворяване на въглищните пепели и намаляване на емисиите от въглероден диоксид.

2. Познава ли кандидата състоянието на проблема и оценява ли творчески литературния материал?

Уводът на дисертацията дава кратка, но съдържателна картина за зеолитите, като голяма група минерали и техните най-характерни особености, поради които те са придобили много широко приложение в редица индустриални процеси. Показани са предимствата на синтеза на зеолити в присъствието на зародиши, а именно получаването на зеолити с наноразмерни частици; съкращаване на кристализационното време; насочване на синтеза към желанния продукт; увеличаване на добива на синтезирания зеолит. Използвайки този метод е възможно получаването на зеолити с такива съотношения Si/Al които са били невъзможни без използване на зародиши.

Определено може да се каже, че докторанта познава в дълбочина състоянието на проблема, което личи от цитираните 131 литературни източника. Повечето са от последните години, но е използвана и по-стара литература, което е свидетелства за детайлното разглеждане на проблема и позволява един по-всеобхватен поглед. При структурирането на литературният обзор се върви от общото към частното. Направено е описание на строеж, свойства и номенклатура на молекулните сита, след което детайлно са разгледани зеолитите Бета и NaX, които по-нататък са обект на изследванията. Описани са синтезните техники и по-специално хидротермалният синтез, който най-широко се използва за получаване на микропорести зеолити. Представена е информация за методите за получаване на наноразмерни зеолити, а именно чрез ограничаване на синтезното пространство; чрез синтез, при ниско водно съдържание от така наречените „чисти“ разтвори; чрез използване на зародиши. Обосновани са предимствата на използването на метода на добавянето на зародиши. Представена е информация за синтез на зеолити от алтернативни източници, като пепели от оризови люспи или въглищни пепели.

3. Избраната методика на изследване може ли да даде отговор на поставените цел и задачи на дисертационния труд?

Въз основа на направения задълбочен анализ на литературата и предишния опит на лабораторията, са формулирана целите на дисертацията:

- Синтез на наноразмерен зеолит Бета в присъствие на два вида зародиши (кристален зародиш и зародиш в суспензия от матерна луга). Изследване на влиянието на реакционните параметри и вид на използвания зародиш върху добива, морфологията и интервала на съотношението Si/Al на получения продукт;
- Синтезиране на зеолит NaX от въглищна пепел, добита от изгарянето на лигнитни въглища от ТЕЦ „Марица – Изток 2“ в присъствието на кристален зародиш от зеолит NaX.
- Определяне на адсорбционния капацитет на така синтезирания зеолит NaX от въглищна пепел по отношение на въглероден диоксид.

За постигане на първата цел на дисертацията се работи в две направления:

- Синтезиране на зеолит Бета при използване на алуминосиликатен гел с състав 9 ТЕАОН: x Al_2O_3 : 100 SiO_2 : 420 H_2O , където x варира от 0 до 5.
- Синтезиране на зеолит Бета при използвани зародиши от зеолит Бета.

Проследено е влиянието на процентното съдържание на зародишите. Ясно е показано, че без използването на какъвто и да е зародиш, зеолит Бета се синтезира успешно, когато съотношението е 50 или 100. А когато зеолит Бета се синтезира в присъствието на зародиши (кристален зародиш или зародиш в суспензия от матерна луга), кристални продукти от зеолит Бета се получават при използването на изходен гел със следните съотношения: $Si/Al = 25$, $Si/Al = 50$, $Si/Al = 100$ и $Si/Al = \infty$.

За постигането на втората цел е използвана пепел от „ТЕЦ Марица изток 2” ЕАД, на която предварително е направен химичен и кристалографски анализ. Пепелта е стопена с натриева основа с цел образуване на разтворим натриев алуминат и натриев силикат. С цел намаляване на кристализационното време, насочване на синтеза към желания продукт и увеличаване на добива на зеолит NaX е използван кристален зародиш от зеолит NaX. С цел намаляване съдържането на NaOH по време на синтез е работено в направление на оптимизация на съотношението NaOH/Пепел.

Образците са охарактеризирани с набор от модерни физико-химични методи като рентгеноструктурен анализ, сканираща електронна микроскопия, динамично разсейване на светлина, инфрачервена спектроскопия, термогравиметричен анализ. По този начин е получена задълбочена информация за обемните и повърхностните свойства на материалите. Освен посредством посочените по-горе физични методи, е изследван и абсорбционният капацитет на зеолит NaX по отношение на въглероден диоксид.

В експерименталната част подробно са описани, както използваните методи и условията на синтез на изследваните зеолити, така и физико-химичните методи на охарактеризиране. Подбраните методи на синтез, охарактеризиране и абсорбционните измервания, позволяват постигането на поставените цели и получаването на оригинални научни резултати.

4. Аналитична характеристика на представителността и достоверността на материала, върху който се градят приносите на дисертационния труд.

Тълкуването на експерименталните данни е съпоставяно с данни за подобни системи в литературата, като винаги е правена критична оценка. Достоверността на получените резултати се гарантира и от сравнение на резултатите по изясняване на един и същ проблем, получени чрез различни методи на изследване. Основните цели на дисертационния труд са синтез на наноразмерен зеолит Бета и синтез на зеолит NaX от въглищна пепел и представените резултати ги доказват недвусмислено.

5. В какво се заключават научните и/или научно-приложните приноси на дисертационния труд:

Дисертационният труд има приноси от теоретичен и научно-практичен характер. Като основни приноси могат да се посочат следните:

1. Използването на зародиши при синтеза на зеолит Бета дава възможност за синтез на образци с широко съотношение Si/Al от 25 до ∞ , намаляване на

времето за синтез и за намаляване на размера на частиците. По-голям е добивът при използване на зародиши от матерна луга.

2. Успешно е синтезиран зеолит NaX от въглищна пепел при съотношение NaOH/Пепел = 2/1. За целта е използван на двустадийен процес – първоначално стапяне с натриева основа и последващ хидротермален синтез.

3. Добавянето на зародиш води до насочване на синтеза към желаната зеолитна структура (получаване на монофазен продукт зеолит X), намаляване на синтезното време и възможност за намаляване на количеството натриева основа при самия синтез.

6. До каква степен дисертационният труд и приносите са лично дело на кандидата?

Дисертационният труд и приносите в него в голямата си част са безспорно лично дело на докторанта. Не може, разбира се да не се спомене и ролята на научният му ръководител за доброто планиране на експериментите и правилното тълкуване на резултатите. В хода на работата по дисертацията, докторанта е усвоил практически основните съвременни техники и методи за синтез и анализ на зеолити. Смятам, че е постигната висока образователна степен на докторантурата, тъй като докторанта е почерпил опит и знания в институт и лаборатории с високо научно ниво.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд: брой, характер на изданията, в които са отпечатани, цитирания.

Материали, включващи изследвания представени в дисертацията, са публикувани в 4 статии, две от които в списания с импакт фактор. Забелязан е един цитат. По темата на дисертацията са представени 7 постерни доклад, 1 на национално и 6 на международни научни мероприятия. Два от докладите са представени на едно от най-реномираните научни мероприятия в областта - 6th International FEZA Conference. В 1 от представените статии (в списание с импакт фактор), докторантът е на първо място, в една на второ и в две на трето и четвърто, което явно показва, че неговият принос в разработването на научните изследвания е значителен.

8. Резултатите от дисертационния труд използвани ли са вече в научната практика, има ли постигнат пряк икономически или друг ефект?

Получените резултати биха могли да бъдат сериозно начало за разработването на екологичен, ефикасен и евтин метод за получаване на катализатори на базата на кристални зеолити от пепел, генерирана от изгарянето на въглища в ТЕЦ и приложението им в редица екологично важни реакции, като окисляване на въглероден оксид, селективно окисление на CO в богати на водород смеси и окисление на летливи органични съединения. Поради значителното съдържание на желязо в изходната пепел, зеолитите, синтезирани от нея съдържат значително количество железни оксиди (γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, γ -Fe₃O₄), поради което може да се очаква, че те ще покажат сравнително добра каталитична активност в гореспоменатите реакции.

9. Критични бележки и мотивирани препоръки за бъдещо използване на научните и/или научно-приложните приноси.

Дисертационният труд е написан на добър език, а техническите грешки са достатъчно малко. Дисертацията се чете с лекота. Представените фигури и таблици са оформени стриктно и прецизно и позволяват много бързо разчитане на информацията. Принципно възражение към материала в дисертацията нямам. Имам следните няколко незначителни забележки:

1. Направен е извод, че абсорбционният капацитет на полученият зеолит NaX е 60 мг/г адсорбент, което го прави подходящ кандидат за намаляване на емисиите от CO₂. Вие сте направили съпоставка с абсорбционният капацитет на получен от вас зеолит NaX от чисти химикали. Имате ли данни от други автори за абсорбционните характеристики по отношение на CO₂ на този или друг вид зеолит получен от въглищна пепел? И ако е „да“, къде се намира синтезираният от вас зеолит?
2. Как е определено съотношението аморфна част /кристална част (стр.55).
3. Забелязват се редица неточности, които обаче не са съществени, като напр: стр. 26, използван е терминът „утилизация“. Смятам, че е по-добре „използване“. Стр.38, вместо „изстине“-охлади и т.н.
4. Смятам, че би било интересно в бъдеще да се изследва химичният състав на получените зеолитни материали. Това би могло да подсказва къде най-успешно биха могли да се използват.

10. Авторефератът правилно ли отразява основните положения и научните приноси на дисертационния труд?

Представеният автореферат отразява обективно структурата и съдържанието на дисертационния труд. Оформен е много добре и стегнато, в него са представени накратко основните резултати.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Въз основа на овладените и приложени от докторанта различни методи на изследване, правилно планирани експерименти, направените обобщения и изводи, считам, че представеният дисертационен труд отговаря на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника на Института по Минералогия и Кристалография за неговото приложение, което ми дава основание да го оценя **ПОЛОЖИТЕЛНО**.

Позволявам си да предложа на почитаемото Научно жури също да гласува положително и да присъди на **БОРИСЛАВ ЖИВКОВ БАРБОВ** образователната и научна степен **“доктор”** по научната специалност 4.4. Науки за земята (Минералогия и Кристалография).

Дата: 08. 08. 2017 г.
гр. София

Рецензент: доц. д-р С. Годорова

/подпис/