

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд

за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по

научно направление 4.4. „Науки за земята”, научна специалност „Минералогия и кристалография”

Автор на дисертационния труд: ас. Борислав Живков Барбов, Институт по минералогия и кристалография, Българска академия на науките

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

Рецензент: проф. дхн Таня Стоянова Христова, Институт по органична химия с Център по фитохимия, Българска академия на науките

1. Лични данни за докторанта.

Борислав Барбов е роден през 1985 г. в Хасково. Висшето си образование завършва през 2011 г. в Минно-геоложки Университет. През 2012 г. е зачислен като редовен докторант в Института по минералогия и кристалография на БАН на тема ”Синтез и приложение на микропорести материали”. През 2015 г. е отчислен с право на защита. С решение на Научния съвет на ИМК, БАН от 23.05.2017 заглавието на дисертационния труд е променено на „Синтез на зеолит Бета и зеолит NaX в присъствието на зародиши”, което по същество не променя тематиката на докторантурата. По време на обучението си, докторантът е издържал успешно изпит по специалността, английски език и компютърни технологии. Успешно е завършил и специализирани докторантски курсове по „Инфрачервена спектроскопия”, „Термичен анализ-същност, методи и приложение” и „Рентгеноструктурен анализ”. През 2015 г. е назначен като асистент в същия институт, където работи и досега.

2. Анализ на дисертационния труд

Предоставеният ми за рецензия дисертационен труд е написан на 93 машинописни страници и съдържа 10 таблици и 51 фигури. След кратък увод, докторантът формулира целите на дисертацията си, насочени към изследване на влиянието на различни параметри по време на синтеза на зеолит Бета, като присъствие на различни зародиши, време на кристализация, количество на зародишите върху добива, морфологията и състава на получения продукт; оптимизиране на условията на синтез на зеолит NaX от въглищна пепел и определяне на адсорбционния му капацитет по отношение на въглероден диоксид. Обосновката на поставените цели е направена на основата на задълбочен анализ на състоянието на проблема в литературата. Литературният обзор представлява близо 1/3 от целия дисертационен материал и обхваща 128 литературни източници, половината, от които са публикувани в последните 10 години. След кратки бележки, отнасящи се до класификацията, състава и строежа за зеолитите, докторантът прави обстойна характеристика на структурата на зеолити тип Бета и NaX, които са обект на дисертационния труд. Специално внимание е отделено на хидротермалния синтез като основен метод за получаване на синтетични зеолити, съвременните методи за получаване на наноразмерни зеолити, като стъпка за подобряване на техните характеристики с оглед разширяване областта на приложение и съвременните тенденции за замяна на скъпоструващите източници на Si и Al с алтернативни отпадъчни суровини, каквито са пепелни остатъци от ориз и въглища. Направеният литературен обзор показва разбиране на състоянието на проблема от докторанта и творчески подход при анализа на литературните източници и формулиране на целите на изследванията. Синтезът на нови материали, включително и чрез оползотворяване на отпадни суровини, определя актуалността на изследванията в

дисертацията. Описаните в Експерименталната част методи за синтез на зеолит Бета и NaX почиват на добре известна техника на хидротермален синтез в присъствието на структуроопределящ агент (темплейт). Оригинален подход е провеждането на синтеза на зеолит Бета както в отсъствие, така и в присъствие на зародиши (кристални или формиращи се в матерната луга) при изменение на алумосиликатния състав на суровината в широки граници и вариране на времето на кристализация. Синтезът на зеолит NaX се извършва чрез стапяне на въглищната пепел с NaOH и следваща хидротермална обработка. Алтернативно, синтезът се провежда в присъствие на кристални зародиши при стайна температура. Проследена е кинетиката на процеса чрез периодично отделяне и анализ на продукта. За характеризирание на получените материали докторантът е използвал подходящи, съвременни физикохимични техники, като Рентгеноструктурен анализ, Инфрачервена спектроскопия, Сканиращ електронен микроскоп, Динамично разсейване на светлината, Термогравиметричен анализ. В дисертацията си докторантът накратко е описал принципното действие и възможностите на използваните методи, което е част от образователния характер на докторантурата. Резултатите от изследванията са представени в подходящи таблици, висококачествени снимки и информативни графики. Те са обособени в 2 самостоятелни раздела. Първият от тях засяга детайлно характеризирание на получените чрез различни техники зеолити Бета. Показано е, че използването на зародиши по време на хидротермалния синтез води до получаване на качествен продукт в много по-широк диапазон на Si/Al съотношение, включително и при получаването на чист силициев зеолит Бета. Високото съдържание на Al в изходния гел обаче, затруднява синтеза на зеолит, дори в присъствието на зародиши. Увеличаването на количеството на зародишите намалява времето на кристализация и повишава добива и дисперсността на получения продукт. При високо съотношение Si/Al е демонстрирано предимството на

добавяне на зародиши в матерната луга в сравнение с добавянето на кристални зародиши при подобряване добива на продукта.

Вторият раздел е посветен на резултатите от синтеза на зеолит NaX от въглищна пепел. След анализ на суровината (въглищна пепел) е направен извод за подходящия ѝ състав за синтез на зеолити. Демонстриран е по-малък размер на кристалитите, по-ниско съдържание на вода и по-нисък сорбционен капацитет по отношение на CO₂ за зеолит NaX, получен от въглищна пепел, в сравнение с този, синтезиран от чисти химикали. Чрез добавяне на кристални зародиши е постигнато намаляване на количеството на използваната NaOH, понижаване на температурата за синтез и намаляване на времето на кристализация. Демонстрирано е, че синтезът може да протече успешно и за сравнително по-кратко време и в отсъствието на зародиши, ако се увеличи количеството на NaOH.

На базата на получените резултати, считам че основните приноси в дисертацията са:

- Показано е, че дисперсността и добивът на синтезирания зеолит Бета може да се подобри чрез удължаване времето на кристализация, вида и количеството на добавяните зародиши по време на хидротермалния синтез, като този процес се контролира от съотношението Si/Al в изходната луга;
- Оптимизирани са условията за синтез на евтин зеолит NaX чрез използване на въглищна пепел като суровина, понижаване на температура на синтез и намаляване на количеството на NaOH.

В този смисъл, дисертационният труд има пряко отношение към науката и практиката в следните аспекти:

- Намерени са закономерности между характеристиките на синтезираните зеолити Бета и NaX от състава на суровината, условията на синтез и присъствието на зародиши по време на синтеза, което може да послужи за изграждане на научно-обоснован подход за

получаване на зеолитни катализатори с контролируеми характеристики. Синтезът на наноразмерен зеолит има съществено значение за получаването на катализатори на основата на зеолит тип Бета;

- Използването на отпадъчни продукти (въглищна пепел) при синтеза на зеолит NaX може да има както съществен икономически ефект, от гледна точка на възможността за намаляване на цената на зеолита, така и в екологичен план – за оползотворяване на отпадъци чрез превръщането им във високотехнологични материали. С екологичен принос е и значителният адсорбционен капацитет по отношение на CO₂ на синтезирания зеолит.

Резултатите от дисертацията са публикувани в 4 издания: 2 в списания с импакт фактор, 1 в списание без импакт фактор и 1 в поредица на НАТО. В една от работите докторантът е първи автор. Върху една от публикациите е забелязан 1 цитат. Части от дисертацията са докладвани на 7 научни форума, между които 2 в Германия, 1 – в Хърватия и останалите – у нас. В по-голямата част от докладите, Борислав Барбов е на първа или втора позиция. Всичко това, както и компетентното защитаване на резултатите по време на предварителната защита, ми дава основание да считам, че дисертационният труд е лично дело на кандидата.

Представеният дисертационен труд е написан ясно и прегледно. Основните ми критични бележки са редакционни, но далеч не засягат същността на дисертацията и не намаляват нейните достойнства. Напр. на стр. 55 е повторена част от методиката, описана в „Експерименталната част”. Същевременно, методиката за определяне на адсорбционния капацитет на CO₂ вместо в „Експерименталната част” е описана в раздела „Резултати и дискусия”. На някои страници присъстват празни места, които биха могли да се избегнат чрез разместване на следващите фигури.

3. Заключение бележки.

Проведено е съвременно, задълбочено изследване на влиянието на синтезните параметри и присъствието на зародиши по време на получаването на зеолити тип Бета и NaX. Докторантът е овладял добре съвременни процедури за синтез на зеолити и е натрупал знания в областта на характеризирането им с подходящи физикохимични техники. Резултатите от изследванията са публикувани в достатъчен брой специализирани списания и са докладвани на конференции у нас и в чужбина. Направените забележки не намаляват стойността на представения дисертационен труд. Всичко това ми дава основание убедено да препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури и на почитаемия Научния съвет на ИМК, БАН да присъдят ас. Борислав Барбов образователната и научна степен „доктор” по научното направление 4.4., „Науки за земята”, научна специалност „Минералогия и кристалография” .

7.7.2017 г.

Изготвил рецензията:

/проф. дхн Таня Христова