

**Авторска справка за приносния характер на трудовете
на доц. д-р Вилма Петкова Стоянова,**

**представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор“
по професионално направление 4.2. Химически науки
(Термохимия на природни и синтетични неорганични вещества)**

Авторската справка е разделена на две части:

- I. Хабилизационна разширена справка за научните приноси по публикациите, включени в Хабилизационния труд (показател В, точка 4 от Таблица 4)
- II. Оригинални научни приноси по публикациите, включени в показател Г, точка 7 от Таблица 4

A. Обща характеристика на публикациите за участие в конкурса

| № | Характеристики | Брой/Показател/Точки | | | | | | | | |
|------------------------|--|---|------------|------------|---------------------|-----------------------|---------------|------------------|------------------------|-------------------------|
| 1. | Общ брой публикации | 170 публикации, 75 (44%) с IF (JCR, SJR) | | | | | | | | |
| 2. | Общ брой цитати | 448 цитати | | | | | | | | |
| 3. | Участие в научни форуми | 96 конференции, симпозиуми, конгреси и др. | | | | | | | | |
| 4. | H-index | 11 (Scopus, Web of science) | | | | | | | | |
| 5. | Статии за покриване на изисквания за академичната длъжност „професор“ | 26 публикации (446 т.) | | | | | | | | |
| | | <table border="1"> <tr> <td align="center">Критерий В</td> <td align="center">Критерий Г</td> </tr> <tr> <td>1-ви автор: 2 бр./6</td> <td>1-ви автор: 13 бр./20</td> </tr> <tr> <td>2-ри автор: -</td> <td>2-ри автор: 4/20</td> </tr> <tr> <td>3-ти и повече: 4 бр./6</td> <td>3-ти и повече: 3 бр./20</td> </tr> </table> | Критерий В | Критерий Г | 1-ви автор: 2 бр./6 | 1-ви автор: 13 бр./20 | 2-ри автор: - | 2-ри автор: 4/20 | 3-ти и повече: 4 бр./6 | 3-ти и повече: 3 бр./20 |
| Критерий В | | Критерий Г | | | | | | | | |
| 1-ви автор: 2 бр./6 | 1-ви автор: 13 бр./20 | | | | | | | | | |
| 2-ри автор: - | 2-ри автор: 4/20 | | | | | | | | | |
| 3-ти и повече: 4 бр./6 | 3-ти и повече: 3 бр./20 | | | | | | | | | |
| | Общо: 1-ви автор: 15 бр./26 (57.7%) 2-ри автор: 4/26 (15.4%) 3-ти и повече: 7 бр./26 (26.9%) | | | | | | | | | |
| 6. | Цитати по статиите за участие в конкурса за академичната длъжност „професор“ | 96 цитата (192 т.) | | | | | | | | |
| 7. | Общ брой точки за участие в конкурса за академичната длъжност „професор“ | 1109.63 т. | | | | | | | | |

I. Хабилитационна справка за научните приноси по публикациите, включени в хабилитационен труд (по критерий В, таблица 4 Брой точки по показатели за защита на академична длъжност „професор“, от т.10 Справка за изпълнение на минималните национални изисквания за заемане на академичните длъжности „доцент“ и „професор“ по научната област 4.2 „Химически науки“ в Заявлението за участие в настоящия конкурс)

Хабилитационният труд тематично обединява 6 публикации от научната област по т.2. **Моделиране на природни минерални и техногенни системи с приложение за строителството** – публикации №№ В4.1-В4.6 (отговарят на №№23, 77, 88, 91, 135, 136 по Приложение №1 от Професионалната автобиография). Тези публикации са свързани с научни разработки в областта на строителните материали за решаване на суровинни, енергетични и екологични проблеми при използването на традиционни суровини - скъпи инвестиции и висок разход на електро/топлинна енергия за получаване на строителни материали на база различни видове цименти, екологични проблеми, свързани със замърсяване на околната среда с фини фракции прах и парникови газове, като CO₂. Към момента в зависимост от граничните условия, производството на цимент се оценява като причинител на 5-7% от техногенните емисии на CO₂. Посочените проблеми не кореспондират с изискванията за опазване на околната среда и за въвеждане на принципите на кръгова и нисковъглеродна икономика.

Един от нормативно одобрените начини за намаляване на въглеродния отпечатък от циментовата индустрия е замяната на портландциментовия клинкер (ПЦ) с минерални материали в количества до 35 wt% (цимент тип СЕМ II, смесен портландцимент) или по-голямо (типове СЕМ III, СЕМ IV и СЕМ V), но тази възможност реално позволява въглеродният отпечатък на циментовото производство да се намали само с около 5%. Най-ефективният начин за постигане на нисковъглеродни емисии при производство на строителни разтвори в съчетание с премахването и на отпадъци от строителството и разрушаване (ОСР) е тяхното смилане и използване като пълнители, което предполага прилагане на интензифициращи и активиращи подходи за получаване на минерални материали с постоянен състав, както и решаването на редица оптимизационни задачи, свързани със състав (рецептура), повишена химическа активност, технология на полагане, запазване и/или увеличаване на механичните характеристики и минимизиране на корозионни процеси.

Стандартът EN 197-1 позволява в ролята на пълнители в циментовите състави да бъдат използвани минералните брашна (кварцово, диабазово, базалтово, андезитово или перлитово), мраморно брашно, смлян варовик, пигменти (метални оксиди). Най-добър избор за пилотни изследвания в тази област са карбонатните минерали, поради натрупания опит от тяхното използване в огнеупорни бетони и като основна добавка във варовикови портландцименти. Не са малко производствата, в които се отделят варовикови и мраморни отпадъци, като влагането им като минерална добавка е за препоръчване, в сравнение с тяхното използване за производство на ПЦ клинкер, поради

частично претърпения процес на раздробяване.

Така описаните тенденции в развитието на строителното материалознание очертават няколко направления в научните изследвания, които са развити в тази група публикации:

1. Изследвания за оптимизиране на циментови състави чрез използване на циментозаместители – вид и количество на заместителите, които в строителната терминология се определят като пълнители; вариране на водоциментовото съотношение за осигуряване на оптимални условия за протичане на пуцолановата реакция (реакция на портландциментовия (ПЩ) клинкер, съдържащ SiO_2 , както и аморфен Al_2O_3 , с калциевия хидроксид ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, портландит), получен от реакциите на циментовите минерали и водата, при което се формират калциеви хидросиликати и калциеви хидроалуминати);
2. Изследвания за внасяне на различни по вид и количество добавки за повишаване на физикохимичните показатели – различните видове якости, плътност, твърдост и др. на строителните състави;
3. Изследвания за повишаване на химичната активност и свързващите свойства на използваните пълнители и добавки чрез различни активационни методи като смилане, термично третиране и др.
4. Изследвания за оценка на получените резултати чрез комплексно прилагане на кристалохимични, спектроскопски, микроскопски и термични методи за анализ на микроструктурата и фазообразуването в изследваните строителни състави.

Без основания за изчерпателност и окончателно решение на толкова мащабни и сложни задачи, в представените публикации са проведени изследвания в последователно изпълнение на описаните 4 категории.

Публикации №4.1 (№23) и №4.6 (№136) са свързани с изследвания за характеризирание на два вида отпадъчни материали – доломит и отпадъчен продукт от хранително-вкусовата промишленост – яйчени черупки, като потенциално подходящи за използването им като минерален пълнител в строителни състави. Поради специфичните изисквания на конкурса в направление 4.2. Химически науки се допускат само IF-ни публикации, но представените в тази група статии са тематично свързани с публикации №№ 97, 100, 108, 122, 137, 156, 161, 165, 171, 173 (по Приложение №1 от Професионалната автобиография) в дългогодишно международно съавторство.

В представените изследвания в №4.1 (№23) в съответствие с т.3 е проведена интензивна енергетична активация (HEM) за повишаване на реактивоспособността на серии образци от доломит с изследване влиянието на условията на активация върху термичната им декомпозиция. Изследвано е влиянието на вида и броя на смиланите тела – железни и карбидни смилани тела, от 5 до 50 броя; време за активация – от 15 min до 60 min и от 10 до 30 h. Проведени са изследвания за термично разлагане с проследяване на масови загуби, температурни интервали и термични ефекти, както и промяна на техни зависимости при променящите се условия на активация. Доказва се възможността за интензифициране на разлагането на доломита чрез неговото предварително механохимично активиране и допинг. Най-подходящите условия на активиране са

обработката му в мелница за 10 часа и използване на 5 топки. Това води до понижаване на температурата на разлагане с приблизително 200 °C и до отделяне от етапите на разлагане на $MgCO_3$ и $CaCO_3$. За установяване на посочените резултати са използвани рентгено-дифракционни анализи на междинни и крайни продукти от нагряване на образците до 1000K, определяне и охарактеризиране на масови загуби и термични ефекти в периода на термична декомпозиция, което е свързано с изясняване на химизма на твърдофазните реакции под влияние на механохимичната активация.

В публикация №4.6 (№136) е проведено аналогично изследване за оценка на влиянието на НЕМ върху фазовите трансформации и термично поведение на образци от отпадъчен био-материал – черупки от яйца след активация във времеви интервал от 2 min до 480 min. Основното съдържание в тези образци е $CaCO_3$, приблизително 96% и около 4% органична мембрана, която в настоящето изследване предварително е отстранена. Влиянието на НЕМ се оценява чрез измененията на специфичната повърхност, като отражение на гранулометрията, фазови преходи и промени в позициите на карбонатния йон (инфраредна спектроскопия), морфология и фина дисперсност (сканираща електронна микроскопия) и основно промени в термичната декомпозиция чрез измерване на масови загуби и термични ефекти в инертна газова среда с масспектрометричен анализ на изходящите газове. Данните от термичните изследвания са проведени с цел идентификация на промените в твърдата фаза под влияние на НЕМ, като в конкретния случай не се очакват други твърдофазни реакции, освен термичната декомпозиция на $CaCO_3$. Въпреки яснотата по отношение на реакционния химизъм, чрез резултатите от термичните и другите използвани методи се доказва частична фазова трансформация от калцит в арагонит под влияние на НЕМ, понижаване на температурата на термичната декомпозиция в резултат от дестабилизиране на структурата, намаляване на енергийните разходи поради акумулиране на механична енергия с последваща релаксация в периода на разлагането, оценено по калориметричните зависимости. Получените резултати са свързани с потенциалното приложение като пълнител за строителни разтвори, сорбент на тежки метали в замърсени почви или като подобрител на почви в смеси с минерали и подходящи техногенни отпадъци, носители на биогенни елементи и др.

В останалите публикации от хабилитационната справка са изследвани строителни състави на основата на бели (№№ 4.3 и 4.4) и сиви цименти (№ 4.2 и 4.5) с използване на неорганични минерални пълнители от отпадъчен варовик (мраморно брашно) (№ (№№ 4.3 и 4.4) и/или зеолити (№№4.2, 4.3, 4.5), както и органични добавки (№ 4.3 и 4.4). Тези публикации са тематично свързани с №№ 50, 71, 73, 74, 102, 113, 120, 130, 151, 165 по Приложение №1 от Професионалната автобиография.

В публикациите се изследва влиянието на следните значещи за строителните разтвори параметри:

- **Вид и състав на изходните цименти** – сив (№ 4.2 и 4.5) и бял (№4.3. и 4.4), използвани в масовата строителна практика и за декоративни и архитектурни цели;
- **Количество и вид на пълнителя** – мраморно брашно (№4.4) или природен

зеолит (№№4.2, 4.3, 4.5) – 5% до 30% от състава на композитния разтвор;

- **Водоциментно съотношение** - променящото водоциментово отношение с влияние върху процеса на хидратация, фазообразуване на хидро-сулфат- и хидро-сулфо-карбонатни калциево-силикатни фази на бели/сиви циментови разтвори, както и изменението на техните физико-механични свойства (№№4.2, 4.3, 4.4, 4.5)
- **Влияние на добавки** – използвана е поликарбоксилатна добавка - HRWR (№4.3. и 4.4)

Ефектът от въздействието на вариращите параметри се оценява чрез методите на термичния анализ (TG-DTG-DTA/DSC) с масспектроскопски анализ на изходящите газове, прахова рентгенова дифракция, електронна микроскопия и методи за изчисляване на физико-механични свойства на получените композити. Изследват се процеси на хидратация и формиране на нови силикатни и кристалохидратни фази в период на втвърдяване от 24 h до 365 дни.

Стойностите за измерените физико-химични параметри в състави с мраморно брашно и/или зеолити са доказателство за формиране на плътна структура при високо съотношение вода към цимент в изследваните образци с пълнител мраморно брашно. Наличието на фини частици намалява съотношението вода-фини, но не увеличава плътността на структурата. Продължителното втвърдяване с вода увеличава якостта на натиск, което от двете е по-голямо от намалението на общия обем на порите.

Използването на HRWR позволява намаляване количеството на водата, което увеличава обемната плътност и адсорбцията, като последната е съизмерима с намаляването на количеството на водата. Тези образци имат отворена порьозност, която позволява проникване на водата през порите и капиллярите, причинявайки бавна, непрекъсната хидратация на циментовите зърна. Друга характерна особеност е високата адсорбция на композити с пълнител мраморен прах, което може да се обясни с високата способност за поглъщане на вода от най-фини мраморни частици.

Използваните материали за получаването на циментовите разтвори влияят върху фазообразуването в циментовите разтвори. В спектрите от праховата рентгенова дифракция се установят новоформирани хидратни фази – Portlandite, Mono/Hemicarboaluminate, в които е използван пълнител от мраморно брашно. В циментовия разтвор, в който е добавено и поликарбоксилатна добавка, новоформираните C-S-H калциево-алуминиеви силикати и алуминати (C-S-H гел) са в по-голямо разнообразие - Hillebrandite, Scolecite, Ettringite and Thaumasite. В условията на ниско водо-циментно съотношение образуваните хидратни фази са с малък размер на кристалитите.

В разтворите с пълнител от зеолит кристалохидратите, които формират CSH, са Mono-, и Hemicarboaluminate, Thaumasite, Ettringite, Tobermorite-11A, Hillebrandite, Xonotlite, Yugawaralite, Wairakite, Scolecite и Hydrogarnet. Резултатите от XRD-анализа установяват, че фазите, които съдържат хидроксилен йон, са Portlandite, Hillebrandite and Xonotlite. Тези факти могат да бъдат обяснени с протичащата хидратацията на цимента под влияние на пълнителя и зеолитната добавка. При разтварянето на минералите от

циментовия клинкер в присъствие на доломитното брашно (мраморен прах), рН на разтвора бързо се повишава. В разтвори с алкална реакция става възможно разтваряне на зеолитния туф с образуване на следните аниони по реакции:



В присъствието на октаедрични и тетраедрични фрагменти от скелетната структура на зеолита и Ca^{2+} от цимента, е възможно те да формират естествени центрове на кристализация, което дава възможност за израстване на хидратирани калциево-силикатни компоненти. По-голямото разнообразие и количество на формираните хидросиликати е обяснение за повишаване на якостните показатели на изследваните образци. Това респективно е свързано и с повишаване на поцулановата активност на разтворите поради присъствието на активни SiO_2 and Al_2O_3 от зеолитната добавка.

Термичните изследвания доказват разнообразие от твързофазни реакции и термични ефекти в температурен интервал до 1200°C в атмосфера на статичен въздух. Анализирани са термичните ефекти в 4 характерни за строителните разтвори температурни интервали, които са добре изучени.

Научните постижения в публикациите със строителните разтвори могат да се обобщят с детайлния анализ на предкарбонатния и карбонатен етап от термичната декомпозиция на разглежданите състави в широк интервал от $450-900^\circ\text{C}$ (№№4.2, 4.3, 4.4, 4.5).

Многостъпковото протичане на декарбонизацията е указание за термично разлагане на карбонат-съдържащи фази, като смесите от различни карбонатни минерали: калцит-Mg rich-калцит, калцит-хидратирани калциево-алуминиеви-карбонатни силикати или изоморфно заместени карбонатни фази. Тяхното разлагане се извършва в близка температурна област и е причина за получаване на разцепване и промяна на интензивността на пиковете в DTG/DTA/DSC-зависимостите. Кривата, описваща отделянето на CO_2 в изходящите газове от карбонатните йони, представлява директно доказателство за взаимнозастъпващите се термични реакции в този интервал.

В заключение могат да се направят следните заключения:

- i) термичните реакции, протичащи в температурната област $450-690^\circ\text{C}$, се отнесат до дехидратационно-декарбонизационни реакции за отделяне на карбонатни йони от изоморфно-заместени позиции и/или водороден-карбонатни фази, като CaHCO_3 , образувани в началните минути на хидратацията на циментовите минерали. Тези фази са мета-стабилни и декарбонизират при по-ниски температури от CaCO_3 . Това обяснява вмъкнатите нискоинтензивни пикове в основния пик на декарбонизацията на композитните материали;
- ii) в температурната област $650-850^\circ\text{C}$ протича основно разлагане на стабилни карбонатни фази. Разцепването и промяната на интензивността на DTG/DTA-пикове е указание за присъствие на поне две основни карбонатсъдържащи фази, които могат да бъдат смес от карбонати или смес от CaCO_3 и карбонат-съдържаща силикатна фаза, влизаща в състава на аморфния CSH-гел. И двата споменати случая могат да предизвикат разцепване на пиковете, а присъствието на добавки

и пълнители могат да повлияят върху тяхната интензивност. По-плътната и здрава структура затруднява термичното разлагане на карбонат-съдържащите фази и това води до повишаване на температурите на декарбонизация;

- iii) Замяната на част от сив/бял цимент с естествен зеолит намалява плътността на втвърдените разтвори, но увеличава както количеството, така и разнообразието от нови кристални продукти, което води до по-висока якост на натиск и ниско водопоглещане. Присъствието на естествен зеолит в строителните разтвори също влияе върху дълбочината на образувания повърхностен карбонатен слой. Дебелината на този слой зависи от времето на контакт с CO_2 от въздуха и скоростта на дифузията му през образувания слой, където кристалният размер на калцита до 120 минути е в диапазона 50–60 nm, а след това до 480 минути, той намалява до 20–30 nm.

Заклучение

Представените изводи в Хабилизационна справка за научните приноси по публикациите, включени в хабилизационен труд, се основават на задълбочени комплексни изследвания в опит за решаване на съществени суровинни, енергетични и екологични проблеми на съвременното строително материалознание. Съществена част от тези изследвания е свързана с приложение на термичните методи за оценка на модифицирането на структурата на строителните разтвори като традиционните изследвания за определяне на термогравиметрични и температурни зависимости на изследваните състави са допълнени с данни от директен анализ за състава на изходящите газове. Предвид монофакторния характер на изследваните зависимости (съвместно влияние на пълнители, добавки, количествени съотношения и др.) в разглежданите системи, формирането на много и близки по състав кристалохидратни фази с ниска интензивност на кристалната фаза, използването на термичните методи в пълнота на функционални им възможности, дават допълнителни фундаментални научни знания. Тези резултати имат съществено значение за изясняване на особености на формиране на кристални и рентгеноаморфни хидратни фази, за междинните и крайни продукти при термичната декомпозиция, респ. за състоянието на микроструктурата на твърдата фаза, което е в пряка зависимост с изясняването на реакционния химизъм на термичните реакции в твърда фаза.

Посоченият подход за прецизното определяне на отделните стадии при термичната декомпозиция в съчетание с данните от качествения масспектроски анализ и последващ анализ на получените резултати с уточняване на реакционния химизъм на твърдофазните реакции е личният ми подход и научен принос в представените публикации с многобройни авторски колективи и сложни по състав и поведение минерални образци.