

РЕЦЕНЗИЯ

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

ИНСТИТУТ ПО
МИНЕРАЛОГИЯ И КРИСТАЛОГРАФИЯ
№ 104/110/1506/1201/2019

СОФИЯ

от проф. д-р Даниела Георгиева Ковачева -

Институт по обща и неорганична химия БАН

По конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” по професионално направление 4.2 „Химически науки”,

(Термохимия на природни и синтетични неорганични вещества) за нуждите на направление „Експериментална минералогия и кристалография“ при ИМК-БАН, обявен в ДВ бр. 81/15.10.2019 г.

За участие в обявения конкурс е подал документи единствен кандидат: доцент д-р инж. Вилма Петкова Стоянова от ИМК-БАН

Кратки биографични данни за кандидата: Доцент д-р инж. Вилма Петкова Стоянова е придобила магистърска степен в ХТМУ-София през 1985г. по специалност „Технология на неорганичните вещества” Докторската си дисертация на тема „Термично разлагане на $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ” защитава в ХТМУ-София през 1993г. През 2005 г. е избрана за ст.н.с. II ст. (доцент) в ИМК-БАН а от 2013 г. е доцент в Нов Български Университет. В периода 2010-2013 е била ръководител на Лаборатория „Термичен анализ” към ИМК-БАН, а през 2011-2013 г. е била научен секретар на същия институт. От октомври 2019 е член на изпълнителния съвет на ФНИ.

Общо описание на представените материали:

Общият брой работи на кандидата е 173, от тях в списания с импакт фактор – 75 и 98 в списания без импакт фактор и материали от конференции. Цитатите върху тези трудове са 448. Индексът на Хирш за работите на доц. д-р Стоянова е 13. Тя е съ-ръководител на един успешно защитил докторант. Кандидатът има участие в 11 национални и международни проекта на 4 от които е ръководител, а на 2 координатор. Общата сума на привлечените средства по проектите е над 830 хил. лв. Работи на доц. Петкова са докладвани на редица международни и национални научни форуми.

Доцент д-р Вилма Стоянова участва в конкурса с 26 публикации, от тях 6 представени в качество на хабилитационен труд (115 точки съгласно критериите на МОН и правилниците на БАН и ИОНХ) и 20 – извън него (331 точки). От тези статии 11 са в списания попадащи в първия и втория квартал за съответната област Q1, Q2. Забелязаните цитати върху статиите представени за участие в конкурса са 96 бр.

С тези показатели, представените от доцент д-р Стоянова материали многократно надвишават националните минимални изисквания (съгласно чл. 29б от ЗРАСРБ), тези на БАН (чл. 2 от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в БАН и изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИМК-БАН).

Обща характеристика на научната дейност на кандидата:

Научните изследвания на д-р Стоянова са в областта на неорганичното материалознание и по-специално по приложение на физико-химичните методи за охарактеризиране фазовите превръщания в природни и синтетични минерали, соли и твърдофазни отпадъчни материали с потенциални нови приложения. Те могат да се разделят условно в следните тематични:

- *Моделиране и модифициране на природни минерални и техногенни системи с приложения в екологията, биохимията и строителството* включваща като обекти природни, синтетични и техногенни сярсъдържащи материали като енергийни и суровинни ресурси, циментови минерали, разтвори и композити, природни зеолити, неорганични минерални пълнители - калцит, зеолити и речен пясък.
- *Кристалохимични и термични изследвания на природни и синтетични образци* от системата Са-Р-О с участие на различни добавки. Изследванията са проведени върху природни фосфати вкл. от български произход, зеолити, и техногенни отпадъци.
- *Приложение на физикохимичните методи* за изследване на различни обекти.

Основни научни и/или научно-приложни приноси

Научните приноси на д-р Стоянова могат да се отнесат към новост за науката (откриване на нови факти и връзки между явления) и обогатяване на съществуващите знания и могат да се обобщят в следните основни направления:

Във връзка с изследванията по моделиране и модифициране на природни минерални и техногенни системи с приложения в екологията, биохимията и строителството в качество на хабилитационен труд са подбрани 6 публикации.

След анализ на нормативната база и тенденциите в развитието на строителното материалознание са очертани няколко направления за научните изследвания на кандидата:

1. Изследвания за оптимизиране на циментови състави чрез използване на пълнители и чрез вариране на водно/циментовото съотношение за осигуряване на оптимални условия за протичане на пуцолановата реакция и за повишаване на физикохимични показатели строителните състави като якост, плътност, твърдост и др. Работи (77,88, 91, 135)
2. Изследвания за повишаване на химичната активност и свързващите свойства на използваните пълнители и добавки чрез различни активационни методи като смилане, термично третиране и др. Работи (23, 136)
3. 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. (23,77,88,91,135,136)

В работа 23 е изследвано влиянието на условията при интензивна енергетична активация (HEM) на серии образци от доломит върху термичната им декомпозиция с оглед повишаване на реактивоспособността им. Намерени са оптимални условия за понижаване на температурата на разлагане с около 200°C и до отделяне от етапите на разлагане на $MgCO_3$ и $CaCO_3$. Доказана е възможността за интензифициране на разлагането на доломита чрез неговото предварително механохимично активиране и дотиране. Изяснен е химизма на твърдофазните реакции под влияние на механохимичната активация.

В работа 77 е изследвано влиянието на добавка от различни зеолити върху процесите на хидратация в цименти. Показано е, че активността на зеолитите в ранните етапи на хидратация се дължи на високата им специфична повърхност, докато в по-късните етапи – на химична реакция между продуктите на хидратация и разтворимия силициев диоксид. Показано е, че добавката на зеолит потиска формирането на портландит в цементите, като количеството на хидратирани фази в цимента нараства с увеличаване на количеството на зеолитната добавка.

В работи 88 и 91 се изследва влиянието на две добавки които водят до висока дисперсност на циментовите частици, позволяващи по-бързо и по-добро омокряне и съответно ниско водно/циментово съотношение. Намерено е че и добавеният мраморен

агрегат и зеолит допринасят към самоизсушаването на цимента и свързаното с него автогенно свиване. Независимо от много плътната структура, получените цименти имат отворена и непрекъсната порьозност. Водата прониква през капилари, като по този начин дава възможност за реализиране на процесите на забавена хидратация и пуцоланова реакция. Постигната е максимална якост на натиск на втвърдените цименти, с добавка на мраморни агрегати. Повишаването на температурите на дехидратация и разлагане на карбонатните фази дава допълнителни доказателства за плътни и здрави структури на изследваните цименти с високо съдържание на мраморен прах.

Публикация 135 която изследва процесите на карбонизация на цименти с добавка от зеолит и *silica fume* няма да коментирам.

В публикация 136 е проведено изследване за оценка на влиянието на механохимичното активиране върху фазовите трансформации и термично поведение на образци от отпадъчен био-материал – черупки от яйца. Влиянието е оценено чрез измененията на специфичната повърхност, промените в позициите на карбонатния йон и основно фазови преходи при термичната декомпозиция. Доказана е 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.

Представените изводи в Хабилитационната справка се основават на задълбочени комплексни изследвания като опит за решаване на основните проблеми, свързани със суровините, енергията и въздействието върху околната среда на съвременната наука за строителните материали. Съществена част от тези изследвания е свързана с приложение на термичните методи за анализ при 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. 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.

Работите на кандидата извън хабилитационния труд са свързани с най-вече с кристалохимични и термични изследвания на природни и синтетични образци от системата Са-Р-О с участие на различни добавки.

Минералите от групата на апатита имат обща химична формула $M_{10}(RO_4)_6X_2$, където $M = Ca$, $RO_4 = PO_4, SiO_4, SO_4$; $X = F, Cl, OH$. Високото съдържание на PO_4 в минералите от групата на апатита определя тяхното широко приложение в селското стопанство, медицината, циментови композити и др. Възможността за практическо приложение провокира и научен интерес към тези обекти. Съвременните научни изследвания на минералите от групата на апатита се фокусират изцяло върху модифициране на свойствата на природните минерали и създаване на техни синтетични аналози. Модифицирането на свойствата на природните апатитови минерали цели получаване на монофункционални нови материали с приложение в земеделието и медицинската практика.

Научните изследвания на кандидата са отразени в 20 научни статии, обобщени в четири области:

1. Термохимия на природни и синтетични минерали от групата на апатита. В публикациите е приложен комплекс от физико-химични методи за изследване на структурата на природните апатити, като научните приноси са свързани с анализ и схема на реакционния химизъм на процеса на термично разлагане с комбиниран масспектроскопски и инфрачервен анализи на изходящите газове. Масовите загуби и термични ефекти са указание, че природните апатити от Тунис, Сирия и Естония са карбонат-хидроксил-apatити (COHFAP), тип В. При образците от Естония, в състава на които е идентифициран и пирит, в реакционната схема са добавени специфичните реакции, отразяващи трансформирането му до хематит, фосфати, алумосиликати и калциев сулфат. При термичната декомпозиция на синтетичен хидроксилапатит са установени минимални количества кристализационна и свързана вода.

2. Термохимия на активирани природни и синтетични минерали от групата на апатита. – Като алтернатива на традиционните методи за преработка на природни фосфати свързани с третиране с минерални киселини се налагат методите чрез интензивна механохимична активация (НЕМ). В работите на кандидата по тази тема са проведени изследвания на активация на образци от природни апатити от Тунис и Сирия с вариране на условията за активация (материал и размер на смилащите тела, продължителност на активацията) Изведени са зависимости за степента на въздействие и постигнат активационен ефект при сравняване на образците според техния произход и минерален състав, въздействието на различните по вид и размер смилащи тела и продължителността на активация. Предложено е, получените крайни продукти да се използват като бавнодействащи балансирани торови компоненти и подобрители за почвите. Въз основа на получените резултати са намерени функционални зависимости, които да определят методологията за получаване на модифицирани апатитови материали с практическо приложение в биоземеделieto и др. Прилагането на избрания подход води до елиминиране на екологичните и технологични проблеми, които създават традиционните технологии.

3. Термохимия на композити от природни и активирани минерали от апатити и синтетичен/отпадъчен $(NH_4)_2SO_4$

В публикациите по темата са изследвани смеси от Туниски апатит и амониев сулфат с различен произход в масово съотношение 1:1.

При термо-трибоактивацията на смеси от туниски фосфорит и амониев сулфат в температурния интервал 20-1200°C с продължителност на активация от 10 min до 50 h са получени доказателства за повишаване на реакционната способност на туниския фосфорит и протичане на твърдофазни реакции между компонентите на системата. При тези реакции е установено образуване на амониево-калциеви фосфати и пирофосфати, което е предимство пред чисто термичното третиране на изследваната система. Доказано е съществено понижаване на температурните интервали на превръщанията в сравнение с неактивираната смес. При избраните експериментални условия не е установено задържане на хранителни елементи в неусвояеми от растенията продукти.

4. Термохимия на композити от природни и активирани минерали от апатити и природен и йонообменен зеолит (клинотилолит).

Приложението на термичните методи в комплекс с инфрачервена спектроскопия и рентгенов фазов анализ, са дали възможност на кандидата да изследва структурните и фазови превръщания в системата природен апатит - природен клиноптилолит с акцент върху измененията, които настъпват в периода на трибохимичната активация. Изследвани са структурните и фазови превръщания, реакциите на твърдофазен синтез и разлагане в смесите при термичното им третиране. Установено е, че освен повишаване на разтворимостта на апатита се постига и интензифициране на процесите на разлагане чрез намаляване на температурите на превръщане. Получените резултати са използвани за установяване на оптималните условия на смесване и активация, термичната стабилност на избраните състави, влиянието на примесите от клиноптилолитовия туф и природния апатит върху ефекта от преработката им. Проведените изследвания доказват възможността за повишаване степента на превръщане на неусвояемите в усвояемите форми на P_2O_5 чрез смесването на природния апатит с природен и NH_4 -обменен клиноптилолит.

Работи на кандидата извън хабилитационния труд свързани с приложение на физикохимичните методи за изследване на различни обекти.

Работи 95, 131,138 и 159 третираят разработването на методи за подобряване на оползотворяването на отпадъчна биомаса от селското стопанство (птичи тор) посредством обработката и с минерални киселини. Други работи 55, 86, 117, 64, 96 са свързани с приложение на методите на термичния анализ при изясняване на фазови превръщания и механизми водещи до формиране на изучаваните обекти.

Представените материали показват, че научната работа на кандидата се подчинява на един комплексен подход за оценка и интерпретация на данни от структурни и термични анализи. При интерпретацията на резултатите от експериментите се цели изясняване на причините и механизмите на фазовите промени водещи до получаване на материали с оптимални характеристики и свойства.

Доцент д-р Вилма Стоянова работи много добре в колектив и допринася съществено за успеха на редица мултидисциплинарни проекти. За признанието и като специалист говори фактът, че тя е търсен участник при изпълнение на проекти (броят им е споменат по-горе). Доцент Стоянова има и успешна преподавателска дейност водейки лекции и упражнения в Нов Български университет по специалността Екология и

опазване на околната среда. Активен участник е в създаването на Лабораторията по химия към НБУ. Има приноси и към обучението на специалисти – съ-ръководител е на един успешно защитил докторант.

Познавам лично кандидатката и съм с отлични впечатления. Доцент Вилма Стоянова е прекрасен експериментатор със задълбочени знания, учен с висок авторитет и отговорност.

Заключение

Всичко посочено дотук, представя доц. д-р инж. Вилма Петкова Стоянова като безспорен експерт с утвърден авторитет и принос в областта на термичния анализ, нетрадиционните методи за синтез на неорганични материали и модифициране на неорганични природни материали с интересни за практиката свойства. Това ми дава основание убедено да препоръчам доц. д-р инж. Вилма Петкова Стоянова да бъде избрана на академичната длъжност „професор” по професионално направление 4.2. „Химически науки”.

София 14.02.2020 г.

Подпис:

(проф. д-р Даниела Ковачева)