

## РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р инж. Радостин Николов, ХТМУ-София  
върху дисертационен труд на тема:

### **„Синтез на въглеродни материали на базата на органични съединения“**

за присъждане на образователната и научна степен доктор на инж. Иванка Георгиева СТОЙЧЕВА, редовен докторант при лабораторията „ХТГ“ към ИОХЦФ-БАН, София, по професионално направление 4.2 „Химически науки“, научна специалност „Технология на природните и синтетични горива“, научен ръководител проф. д-р Теменужка Будинова

Представеният от Иванка Стойчева пълен комплект от документи за допускане до защита на дисертационния труд напълно отговаря на изискванията на ЗРАСРБ, Правилника към него, съответните Правилници на БАН и ИОХЦФ-БАН.

#### **1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата.**

Иванка Георгиева Стойчева е родена през 1989 г. в гр. София. Средното си образование завършва през 2008 г. в 22 СОУ „Георги С. Раковски“, гр. София с природо-математически профил. През 2012 г. получава образователно-квалификационната степен **бакалавър** (по специалност „Инженерна екология и опазване на околната среда“) в Химикотехнологичен и металургичен университет, а през 2013 г. образователната степен **магистър** в Химикотехнологичен и металургичен университет (специалност „Природни и синтетични горива“) с магистърска теза, разработена в лаборатория ХТГ при ИОХЦФ-БАН. От 01.10.2013 г. е редовен докторант в същата лаборатория при ИОХЦФ-БАН. Участва в изпълнението на 5 научни проекта, като на един от тях е ръководител. Владее английски и ползва руски език.

От дисертационния труд и приложения списък с публикации и научни съобщения на научни форуми е видно, че научните интереси на Иванка Стойчева са насочени към проблемите на синтеза на въглеродните материали и на различни аспекти на техните приложения.

#### **2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.**

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е изготвен в съответствие с изискванията на т. 1.2 от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Института по органична химия с център по фитохимия, БАН. Съдържа Въведение, Литературен обзор, Експериментална част, Резултати и дискусия, отделно обособена глава: Активни въглени като носители на катализатори за разлагане на метанол, Изводи, Приноси, Литература. Включени са и три приложения отнасящи се до собствените научни публикации, включени в дисертационния труд, на забелязаните цитати, на докладите и участията в научни конференции в страната и чужбина. Дисертационният труд е изложен

върху общо 159 страници включително с приложенията, с 29 фигури и 6 таблици. Цитирани са 153 заглавия, от които 7 заглавия от български автори и останалите от чуждестранни автори на кирилица (3) и на латиница.

Във Въведението, Иванка Стойчева целенасочено прави най-общ исторически преглед, обосновава и насочва към обекта на Литературния обзор, а именно активния въглен, в различни аспекти от производството и приложението му.

В Литературния обзор, върху 70 страници, дисертантът е изложил и анализирал методите за получаване на активните въглени, формирането на порьозната им структура (текстура) и факторите, които влияят върху този процес, суровините за получаване на активните въглени и съответстващите им методи за определяне на физико-химичните показатели, на химичните свойства и адсорбционните им качества, в зависимост от изискванията към тяхната функция, а също на приложението им (преди всичко като адсорбенти и каталитични носители).

Отличителна черта на Литературния обзор в дисертационния труд на Ив. Стойчева е неговата приложна насоченост, способстваща изборът на най-подходящи експериментални методи за получаване на активен въглен, респективно на изходна суровина и на оптималния подбор на експерименти за тестване свойствата на обектите на синтез.

Трябва да се отбележи, че в не малка степен това се дължи на значителния опит и големия брой разработки по получаване, характеризиране и приложение на въглеродните материали на специалистите от лаборатория ХТГ при ИОХЦФ, в която докторантът е разработил своя труд.

В контекста на казаното, много добро впечатление правят специалното разглеждане на оригиналния едностадийен метод за получаване на въглеродни адсорбенти от въглища и суровини от растителен произход, разработен в лаборатория ХТГ при ИОХЦФ, а също обобщения и конкретен анализ на суровините за получаване на активни въглени, както и на публикуваните в литературата процедури, отнасящи се до преработването на всеки от тези типове суровини.

Много подробно и акуратно, на основата на публикуваните литературни източници, е обоснована перспективността на получаване на активни въглени от полимерни материали (главно отпадъчни), а също значението на използването на отпадъчна селскостопанска биомаса.

Литературният обзор убедително показва, че дисертантът Ив. Стойчева познава много добре състоянието на разглежданите в него проблеми, което се доказва и от използваните източници, които са съвременни и в достатъчен обем.

Логично свързани с Литературният обзор като негово естествено продължение са обособените в отделен раздел "Цели и задачи на докторантурата".

Целта на докторантурата е изучаване процесите на полимеризация и поликондензация, протичащи в резултат на термо-химична обработка на смеси от органични съединения, получени в резултат на хидропиринолиза на

селскостопански и полимерни отпадъци и на тази основа разработване на метод за получаване на синтетични въглеродни адсорбенти, предназначени за очистване на питейни и доочистване на отпадни води от органични и неорганични замърсители, а също така и като носители на катализатори.

Целта на дисертацията и задачите са дефинирани ясно и убедително като логична платформа за реализация на дисертационния труд.

Експерименталната част е представена на 13 страници. Подробно са описани процедурите за синтез на активните въглени и използваните методи за анализа и характеризирането им, както и на адсорбционните измервания (на Hg (2+) и на CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

"Резултатите и дискусията" върху тях са изложени на 35 страници. Представени са резултатите от анализа и характеризирането на получените активни въглени, а също адсорбцията на Hg (2+) йони от замърсени води и на CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> от водни разтвори.

Анализът на синтезираните образци показва незначително съдържание на пепел и сяра, което ги прави подходящи за очистване на води от различни замърсители.

Установено е чрез методите на FTIR и на Boehm (количествено определяне) присъствието на различни повърхностни кислород-съдържащи групи, предимно с кисел характер, но и такива с алкален характер, главно при образците получени чрез активация с водна пара.

Доказано е на основата на образците получени от смес с фурфорол, че химичният характер на суровината съществено влияе върху химичните свойства на въглените, получени при еднакви други условия (особено с акцент върху съдържащия се кислород в изходния материал).

Проведените адсорбционно-текстурни изследвания чрез ниско-температурна адсорбция на азот показват, че получените активни въглени (с изключение на образците от слънчогледови люспи и гроздови семки), се характеризират с висока специфична повърхност (между 820 и 1258 m<sup>2</sup>/g), с добре развита микропореста текстура, която при образците на основата на смес от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола и от каменовъглен пек и фурфорол с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> се характеризира с микропорести обеми съответно ≥ 0.500 cm<sup>3</sup>/g.

Добре развитите обеми на мезо- и макропорите на синтезираните въглени, ги правят подходящи за нанасяне на активни фази, респект. за носители на катализатори. Проведените изследвания на синтезираните образци по сорбция на Hg (2+) и CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> от водна среда са насочени към проверка на възможността за потенциалната им практическа реализация.

Като съществен момент при сорбцията на Hg (2+) от синтезирания въглен на полеолефинова основа, бих посочил установената закономерност, че не само високата специфична повърхност осигурява голям сорбционен капацитет, но и наличието на кислород- и сярасъдържащи повърхностни функционални групи играе важна роля в адсорбционния процес, чрез образуването на различни комплексни съединения между тях и Hg (2+) йоните.

Получените резултати от сорбцията на  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  от синтезираните пет вида активни въглени, са позволили на дисертанта да стигне до важния извод, че адсорбционната способност при експерименталните условия се определя едновременно от високата специфична повърхност и от развитата мезопористост на въглените.

В този смисъл свидетелства и установеният ред на сорбционни активности на изследваните въглени.

Отделянето от "Резултати и дискусия" и обособяване в отделен раздел на "Активните въглени като носители на катализатори за разлагане на метанол" по мое мнение едва ли оказва значимо влияние върху достойнствата на дисертационния труд. Въпреки това трябва да се отбележи, че резултатите включени в този раздел се вписват хармонично в общия контекст на резултатите от останалите изследвания.

На основата на синтезираните и изпитани в реакцията на каталитична декомпозиция на метанол въглен катализатори (Mn-, Co-, Cu-, Cu-Co- и Fe-) са установени изискванията към носителя (активен въглен) с цел по-висока активност и селективност, а именно подходящи текстурни параметри и химична природа на въглеродната повърхност.

Каталитичните резултати показват, че каталитичната активност се благоприятства от добре развитата мезопореста текстура на носителите и разположението на активните фази (Mn-, Fe-, Co-) в мезопорите.

По-слабо развитата мезопористост при Fe-въглен катализатори улеснява формирането на големи магнитни частици върху външната (екстерналната) повърхност и образуването на по-малко достъпни частици от желязната фаза, блокирани в микропорите.

Силно развитата микропористост, респективно разполагането на активната фаза в микропорестата текстура, независимо от нейното значение за формиране на висока дисперсност на фазата, води до намаление на каталитичната активност при Mn- и Co- въглен катализатори.

В заключение на раздела "Активните въглени като носители на катализатори за разлагане на метанол" Ив. Стойчева прави абсолютно удачен и целесъобразен извод, че е възможно и необходимо да бъдат синтезирани активни въглени в качеството на каталитични носители, характеризиращи се с необходимите за всеки конкретен случай текстурни параметри и количество на повърхностните кислород-съдържащи групи, например чрез прилагане на едностепенен или двустепенен пиролиз с водна пара на изходната суровина.

### **3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд**

Авторефератът е в обем от 40 страници. Изготвен е съгласно изискванията и правилно отразява основните положения, включително целта, задачите, същността и получените резултати и изводите на дисертационния труд.

#### **4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд**

Приемам представените в дисертационния труд приноси като отразяващи същността на постигнатото от дисертанта. По мое мнение, те могат да бъдат определени като научно-приложни с акцент към опазване и възстановяване на околната среда.

Считам, че основен принос на дисертационния труд е разработването на метод за получаване на синтетични активни въглени (въглеродни адсорбенти и носители на каталитични фази) от продукти на пиролитична обработка на отпадна биомаса и от производството на полимери.

Считам, че получаването на активни въглени от полимерни отпадъци (без да омаловажавам разбира се отпадната биомаса) на основата на поликондензация и полимеризация на суровината и последващи термохимична обработка и парогазова активация, излиза извън традиционните методи за получаване на активни въглени и е напълно в унисон с най-съвременните тенденции в производството на въглеродните материали.

Като достойнство на разработения метод бих посочил възможността чрез вариране на състава на прекурсора и условията на получаване, да се влияе върху важни параметри на крайния продукт като обема и разпределението на порите по размери, стойността на специфичната повърхност и др. Това открива възможност за получаване на активни въглени със зададени свойства в зависимост от тяхното предназначение.

В този контекст трябва да се разглеждат установената в дисертационния труд връзка между свойствата на въглените и активността и селективността на въглен катализатори на тяхна основа за декомпозиция на метанол, а също определената зависимост между физико-химичните свойства на синтезираните активни въглени и адсорбционния им капацитет спрямо определени замърсители от отпадни и питейни води.

#### **5. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд.**

Основните резултати от представените в дисертационния труд изследвания са публикувани в реномирани специализирани списания (като две от публикациите вече са цитирани общо 5 пъти) или са докладвани на международни (национални) конференции. Представен е списък от 10 публикации в пълен текст в специализирани издания и списания с IF, като ***Fuel Processing Technology, Desalination and Water Treatment, Microporous and Mesoporous Materials, Journal of Porous Materials, Water Air and Soil Pollution (под печат), Bulgarian Chemical Communications (два броя, едната от които под печат)***, който брой значително надхвърля изискуемия, включително от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Института по органична химия с център по фитохимия, БАН петкратно.

Дисертантът е представил част от своите изследвания като доклади и участия в научни конференции в страната (осем бр.) и в чужбина (два бр.).

В шест от статиите Ив. Стойчева е на първо място и в една на второ. Това доказва факта, че изследователската работа в немалка степен е лично дело на дисертанта. Считаю също така, че приносът на Ив. Стойчева в интерпретацията на опитните резултати, както и в написването на самите трудове, е пълноценен.

## **6. Критични бележки и коментари**

Към дисертанта, без да споменавам неизбежните за случая печатни и технически грешки, имам и някои въпроси:

1) В табл. 4 (стр. 103) са включени обемите на макропорите на образците, но не е посочен методът по който те са определени или изчислени (чрез живачна порозиметрия или като разлика между сумарния и тоталния обем т.е. "обема на Гурвич").

2) От данните в табл. 4 можеха да бъдат изчислени и включени в същата таблица и средните радиуси на порите на образците.

3) Адсорбционната изотерма на водните пари върху въглеродните повърхности се отнася към III тип, т.е. тя е "вдлъбнатата", а не "изпъкнала"(стр. 44).

4) На стр. 71 е написано: Съществуват три различни механизми чрез които металните йони се отстраняват от водните разтвори..... Третият механизъм се основава на амфотерната повърхност на въглена?

5) На стр. 87 е написано: Всички адсорбционни измервания бяха проведени, използвайки адсорбенти с размер на частиците  $< 0.2 \text{ nm}$ ?

6) Съществува известно несъответствие между броя на включените в раздел "Литература" на дисертационния труд заглавия на собствените публикации на дисертанта и тези от приложение 1 "Научни публикации, включени в дисертационния труд" (стр. 154).

Отправените въпроси към дисертанта имат най-вече уточнителен характер и в никакъв случай не омаловажават авторовите приноси в дисертационния труд.

## **7. Лични впечатления за дисертанта**

Познавам дисертанта, Иванка Георгиева Стойчева като студент ОКС магистър в катедра "Органичен синтез и Горива". Още от първите занятия ми направи впечатление с интереса си към специалността, любознателност и желание за повече знания.

Като студент, Иванка Георгиева Стойчева се отнасяше много отговорно и с подчертан интерес към научната страна на проблемите, изискващи подходяща теоретична и експериментална компетентност, което и позволи да вземе участие в изследователската дейност по научен проект по НИС при ХТМУ.

### **Заклучение**

След запознаване с представените материали по дисертационния труд и вземайки предвид значимостта на представените в него научни резултати и тяхната актуалност, давам положителна оценка, затова че инж. Иванка Георгиева Стойчева отговаря на условията по чл. 6 §1 и §3 от ЗРАСРБ и на чл. 25 и 27 от Правилника за прилагане на същия.

Като имам предвид всичко гореизложено, предлагам на почитаемите членове на научното жури да дадат положителна оценка за присъждане на образователната и научна степен "доктор" на редовния докторант при лаборатория „ХТГ“ към ИОХЦФ към БАН инж. Иванка Георгиева Стойчева по научната специалност 5.10 Химични технологии ("Технология на природните и синтетичните горива").

Ноември, 2016 г.

Изготвил рецензията:

/доц. д-р инж. Р. Николов/