

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на инж. Иванка Георгиева Стойчева на тема:
„Синтез на въглеродни материали на базата на органичните съединения”
за получаването на образователната и научна степен
„доктор”

Рецензент: проф. дгн инж. Калинка Иванова Маркова
Софийски университет „Св. Кл. Охридски”

Дисертационният труд на Иванка Стойчева е резултат от продължителна и целенасочена изследователска дейност. Дисертацията е в обем от 159 страници и съдържа 7 таблици и 29 фигури. Библиографската справка включва 151 литературни източника. Това изследване е неизменна част от една многогодишна задълбочена експериментална програма, по която са работели и работят част от колектива на лабораторията „Химия на твърдите горива” при ИОХЦФ-БАН. Независимо от постигнатите успехи в тази област на науката, остават непроучени редица проблеми.

Настоящата дисертация дава отговор на част от тях. В резултат на прецизни изследвания, базирани на задълбочена експериментална програма са постигнати основните цели на дисертацията като: да се изучат процесите на полимеризация и поликондензация протичащи в резултат на термохимична обработка на смеси от органични съединения, получени в резултат на хидропиролиза на селскостопански и полимерни отпадъци. На тази база да се разработи метод за получаване на синтетични въглеродни адсорбенти, предназначени за очистване на питейни и доочистване на отпадни води от органични и неорганични замърсители, както и за носители на катализатори. Във връзка с постигането на тези цели дисертантката самостоятелно решава следните основни задачи:

1. Избор на подходяща суровина за получаването на синтетични въглеродни адсорбенти на основата на достъпност и химичен състав.

2. Определяне на ефективна термохимична обработка на избрания прекурсор, която води до протичането на полимеризация и поликондензация и получаването на твърд продукт. Това се постига чрез термоокислителна обработка на суровината, която води до формирането на значителен брой кислородсъдържащи съединения, склонни да встъпят в горепосочените реакции.

3. Изучаване на процесите, които протичат при синтеза на твърдия продукт и последваща карбонизация и термохимична модификация на получения продукт.

4. Изучаване влиянието на състава на суровината и на условията на термохимичната модификация на карбонизата върху физикохимичните свойства на получените въглеродни адсорбенти.

5. Разработване на нов метод за получаване на синтетични въглеродни адсорбенти на основата на смеси от органични съединения. Полученият

продукт трябва да притежава развита пореста структура, активна повърхност и много ниско съдържание на минерални вещества.

6. Изучаване на адсорбционния капацитет на получените въглеродни адсорбенти, спрямо някои замърсители на питейни и отпадни води, с цел определяне на тяхната приложимост в пречиствателната техника.

Инж. Стойчева излага същността на своето изследване в пет глави: литературен обзор, експериментална част, резултати и дискусия, активни въглени като носители на катализатори за разлагане на метанол, изводи. Въз основа на богат литературен материал дисертантката е направила подробен преглед на методите за получаване на въглеродни адсорбенти. Разгледала е структурата на активния въглен, като е акцентирала на неговата порьозност и на факторите влияещи за формирането и. Подробно е описала използваните суровини (твърди горива, селскостопански отпадъци, полимери). Описала е и методите за контрол на въглеродните адсорбенти в зависимост от изискванията към тях. Разгледала е обширно приложението на въглеродните адсорбенти. Направеният обзорен преглед кореспондира с целите и задачите на дисертацията. Той отразява обективно състоянието на изследвания проблем в световен мащаб.

Във втората, третата и четвъртата глави Стойчева излага резултатите и интерпретацията на данните от своето изследване. Това е голям сериозен експериментален материал, който е интерпретиран задълбочено и с голяма вещина. За провеждането на изследването е приложена широка гама от взаимно допълващи се съвременни методи, които включват: прахова рентгенова дифракция, азотна физисорбция, инфрачервена спектроскопия с КВг техника, рН, елементен анализ, адсорбция по J, съдържание на кислородсъдържащи функционални групи. Коректността на приложените методи не буди съмнение. Използваната в дисертацията методика осигурява високо ниво и пълнота на изследването. Достоверността на резултатите чрез съпоставка на данните от различни анализи на въглеродните адсорбенти е от изключителна значение за изследването.

Инж. Стойчева е изучила детайлно синтеза на въглеродни материали на базата на органичните съединения. Тя е синтезирала успешно поредица от активни въглени като АВ получен от: полиолефинов восък (POW), полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола (POW + PhFR), каменовъглен пек и фурфурол със H_2SO_4 (CTP + PS), кайсиеви костилки (A.S.), слънчогледови люспи (A.H.), гроздови семена (G.S.), костилки от праскови (P.S.), маслинови костилки (O.S.), каменовъглен пек и фурфурол с HNO_3 (CTP + PN). Запознала се е с методите за физикохимично характеризирание на въглеродните адсорбенти и ги е приложила успешно. Изучила е техния елементен състав, съдържанието на кислородсъдържащи функционални групи на повърхността на въглените. Акцентирала е върху характеристиката на порьозната им структура и е изследвала адсорбцията на Hg йони. Разгледала е адсорбцията на етилацетата във воден разтвор. Изследвала е активните въглени като носители на различни катализатори (Mn, Co, Cu + Co, Fe) за разлагане на метанол.

На базата на обширния експериментален материал докторантката детайлизира характеристиката на получените въглени и стига до редица изводи по-важните от които са:

1. Разработен е метод за получаване на синтетични активни въгленни от продукти на пиролитичната обработка на биомаса и производство на полимери. Този метод е основан на поликондензация и полимеризация на суровината чрез термохимична обработка с концентрирана сярна киселина и карбонизация за полимеризата. Карбонизатът е подложен на активация с водна пара и окисление с въздух. Доказано е, че киселината изпълнява ролята както на окислител, така и на катализатор на полимеризационните реакции. Установено е, че само малка част от тази киселина се включва в структурата на крайния продукт.

2. Установено е, че активацията с водна пара води предимно до формирането на повърхностни оксиди с алкален характер, което определя алкалната реакция на получения въглен във водна суспензия. При това противоположно влияние има термоокислителната обработка с въздух, която води до формиране на значително количество повърхностни оксиди с кисел характер. В резултат на това полученият въглен има кисел характер във водна суспензия.

3. Установено е, че важно значение за физикохимичните свойства на получения въглен, освен начина на обработка на суровината има и нейният химичен състав. Показано е, че чрез варирането му може съществено да се влияе върху важни характеристики на крайния продукт като: обем на порите, разпределението им по размери, големина на повърхността и др.

4. Разработеният метод е част от ефективно оползотворяване на биомаса и полимерни отпадъци, който включва получаване на активен въглен, течни продукти и газ. От своя страна течните продукти се използват за получаване на въглеродни адсорбенти без минерални примеси, а газът за енергийни цели.

5. Показана е възможността за приложение на въглеродни адсорбенти за извличане на органични вещества и метални йони от водни разтвори. Определена е връзката между физикохимичните свойства на въглените и адсорбционния им капацитет спрямо изследваните замърсители. Така тези изследвания позволяват да се определи оптималният състав на изходния материал и условията на обработка, за получаване на въглеродни адсорбенти, подходящи за извличане на определен замърсител от отпадни и питейни води.

6. Установено е, че рН на разтвора и химичния характер и брой на повърхностните оксиди влияе на адсорбцията на замърсителите.

7. Показана е възможността за приложение на получените активни въглени като носители на катализатори за разлагане на метанол. Определена е връзката между свойствата на въглените и активността и селективността на получените катализатори.

Необходимо е да се подчертае, че получените нови резултати имат както теоретично, така и голямо приложно значение. Те могат успешно да

бъдат внедрени в практиката, особено за получаване на различни видове въглеродни адсорбенти. Независимо от постигнатите успехи към дисертацията имам следните бележки:

1. Никъде в текста на дисертацията не е споменато кои са точно получените от докторантката въглеродни адсорбенти, чиито характеристики тя сравнява с тези на въглените получени при предишни изследвания.

2. На много места в текста вместо черни респективно битуминозни въглища е използвано понятието каменни въглища, което е остаряло.

3. На две места в текста е споменат термина „метаморфизъм”. Очевидно и в двата случая става въпрос за „въглефикация”.

Независимо от направените бележки инж. Стойчева е изпълнила основните цели на дисертацията, при което са постигнати следните по-важни приноси:

- Разработен е оригинален метод за получаване на синтетични въглеродни адсорбенти от отпадни продукти от преработката на въглища, биомаса и производство на полимери, който позволява чрез вариране състава на прекурсора и условията на получаване, да се влияе върху характеристиките на пресния продукт. Това открива възможност за получаване на активен въглен със зададени свойства в зависимост от тяхното предназначение.

- Намерен е способ за ефективно оползотворяване на продукти от преработка на отпадни и синтетични материали получени от различни производства, за получаването на качествени синтетични адсорбенти, с много ниско съдържание на минерални примеси, отличаващи се с висока адсорбционна способност спрямо някои замърсители на отпадни и питейни води, което ги прави приложими в селищни и битови пречиствателни станции. Това определя приноса на дисертацията към опазването и възстановяването на околната среда.

- Доказана е възможността получените синтетични въглени да бъдат успешно използвани като носители на активната фаза при получаването на катализатори на разпадането на метанол.

Като имам предвид областта на изследването и получените резултати мога с основание да твърдя, че дисертационният труд и направените изводи са лично дело на докторантката Иванка Стойчева. Резултатите са публикувани в десет статии, две от които са под печат. Повечето от тях са в списания с висок импакт фактор. В шест от статиите Стойчева е водещ автор. Част от резултатите са докладвани на десет научни конференции в страната и чужбина. Забелязани са пет цитата на две от статиите.

Изложеното по-горе е една солидна предпоставка за бъдеща работа на дисертантката в областта на горивата. Всичко това ми дава основание да предложи на почитаемото жури да присъди на инж. Иванка Георгиева Стойчева образователната и научна степен „доктор”.

25. 11. 2016 г.

Рецензент:

София

(проф. дгн инж. К. Маркова)