

РЕЦЕНЗИЯ

на проф. д-р Ирена Георгиева Марковска

катедра „Химични Технологии“, Университет ”Проф. Д-р Асен Златаров” -
гр. Бургас

Позиция на представящия рецензията: председател на Научното жури,
сформирано със заповед УД – 35 от 28.02.2022 г. на ректора на
Университет ”Проф. д-р Асен Златаров” - гр. Бургас

Относно: дисертационен труд на докторант Цветалина Христова
Ибрева

на тема "СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЕ НА ВИЛЕМИТОВИ И
ШПИНЕЛНИ КЕРАМИЧНИ ПИГМЕНТИ", представен за придобиване
на образователна и научна степен „ДОКТОР" по научна специалност
„Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите
неметални материали”, шифър 02.10.12.

Научни ръководители на докторанта: проф. д-р Ирена Марковска и доц. д-
р Цветан Димитров

Автобиографични бележки за докторанта. Цветалина Христова Ибрева е
родена на 29.06.1975г. в гр. Разград и понастоящем живее в същия град.
Висшето си образование е завършила през 2006г. в Университет „Проф. д-
р Асен Златаров” – Бургас, специалност „Биотехнологии“, с придобита
квалификацията Магистър - Биотехнолог. През 2017г. е завършила втора
магистърска степен, също в Университет „Проф. д-р Асен Златаров” –
Бургас, специалност „Технология на силикатите“, с придобита
квалификацията Магистър-инженер в силикатната промишленост.

От 01.03.2018г. е зачислена в редовна форма на обучение като докторант
по докторска програма: „Технология на силикатите, свързващите
вещества и труднотопимите неметални материали”, с тема на

дисертационния труд: „Синтез, свойства и приложение на вилемитови и шпинелни керамични пигменти”. От 01.03.2019г. докторантурата се трансформира в задочна форма на обучение. Цветалина Ибрева е отчислена предсрочно с право на защита на 15.12.2021, 2 месеца и половина преди да изтече редовния ѝ срок.

Съдържание на дисертационния труд. Представеният ми дисертационен труд на Цветалина Ибрева съдържа 144 стр., включително 76 фигури и 28 таблици. Библиографията съдържа 162 източника. Литературният обзор прави задълбочен анализ на постигнатите досега резултати в световен мащаб по проблематиката на дисертационната работа и посочва съществуващите все още нерешени проблеми, някои от които се явяват обект на настоящите дисертационни изследвания.

Актуалност на тематиката. Тематиката е актуална. Пигментите имат важно практическо приложение, както в керамичната, така и в стъklarската промишлености, напр. за оцветяването на керамични плочки и изделия, облицовъчни мозаечни плочки, при оцветяване на стъкла и други. Постепенно се разширява цветната им палитра главно с оглед производството на надглазурни бои и оцветяването на глазурите за керамичната промишленост – напр. в производството на плочки. В наши дни производството на пигменти е с голям обем и непрекъснато се увеличава. Така напр. Италия - една от най-големите производителки на керамика, годишно произвежда и изразходва само при оцветяването и декорацията на керамичните плочки над 12 000 t различни пигменти.

При провеждане на дисертационните изследвания, докторантката е синтезирала и подробно изследвала два вида пигменти – вилемитови и шпинелни. Вилемитовите пигменти са от следните състави: $x\text{CoO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$; $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$; $x\text{MnO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$; $x\text{FeO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$, където $x=0,125$; $0,250$; $0,375$; $0,50$; $0,625$; $0,75$; $0,875$ и $1,00$. Синтезираните шпинелни пигменти са от системата: $\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. За

получаването им са уточнени следните състави: $x\text{CoO} \cdot (1-x)\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, където $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$.

При синтеза и на двата вида пигменти е използван минерализатор H_3BO_3 за намаляване температурата на синтеза и ускоряване процесите на образуване на новата фаза.

Експериментите са проведени както от чисти изходни суровини: Co_3O_4 , NiO , MnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и NaF (при вилемитови пигменти), респ. CoO , ZnO , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_3BO_3 (при шпинелни пигменти), така и с използване на промишлени отпадъци- оризови люспи от производството на ориз, както и отпадъчен Co-Mo катализатор от процеса на каталитичен крекинг в „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ АД.

Синтезираните от Цветалина Ибрева пигменти са изследвани в производствени условия – в завод „Хан Омуртаг“ гр. Шумен. Проверените в промишлени условия състави могат да бъдат полезен модел за нашата страна и да бъдат въведени в реално производство. Като доказателство на гореказаното, има приет и публикуван в Официалния бюлетин на Патентното ведомство полезен модел (“Син керамичен пигмент от отпадни Co-Mo катализатори“, № 3820 U1, С 04 В 41/00 (2006.01), (51) Int.Cl, 2020 г.)

При извършване на анализите, докторантката е използвала най-съвременни апарати и методи, което е доказателство за доброто им познаване от нейна страна.

Приноси. Основните приноси на дисертационния труд могат да се разделят на научни и научно-приложни.

Основните научни приноси на докторант Цветалина Ибрева са:

Въз основа на кристалохимичните критерии е направен анализ на структурното поведение на хромофорните елементи в кристалната решетка на вилемита и е установено, че Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} се включват като твърди разтвори на заместване на основата на изовалентен изоморфизъм. В тези случаи са изпълнени всички условия за изовалентен изоморфизъм

(разликите в йонните радиуси между Zn^{2+} и съответните хромофорни йони са съответно $\Delta = 1,7\%$, $6,8\%$ и $11,9\%$).

При пигментите с участието на Fe^{3+} отсъства наличието на изискваните условия за изовалентно заместване по степен на окисление и размер на йонните радиуси (разликата в йонните радиуси между Zn^{2+} и Fe^{3+} е $\Delta = 16,9\%$). В случая с железните пигменти ЕПР анализа потвърждава неговата степен на окисление - Fe^{3+} , а Мьосбауеровия спектър показва, че то е под формата на $ZnFe_2O_4$. Този вид пигменти могат да бъдат отнесени към групата на капсулираните (включени) пигменти.

Научно-приложни приноси:

В резултат на проведени полупромишлени изпитания е доказано, че синтезираните вилемитови и шпинелни пигменти могат успешно да се прилагат в глазури за облицовъчни плочки и санитарна керамика. Пигментите не предизвикват поява на дефекти в глазурата. Проверените в промишлени условия състави могат да бъдат полезен модел за нашата страна и да бъдат въведени в реално производство.

Публикации. Докторантката е публикувала резултатите от дисертационните си изследвания в 5 статии, от които три са с импакт фактор, а останалите две са публикувани в международни специализирани научни списания.

Освен това са представени три доклада от международни научни конференции, като един от тях е удостоен с кристалния приз "The Best Paper".

В резултат на дисертационните изследвания през 2020 г. е издаден полезен модел.

Много добро впечатление прави, че 4 от работите на Цветалина Ибрева са цитирани в 9 статии на чужди автори както следва:

№ 1 Ibreva Ts., Ts. Dimitrov, I. Markovska, R. Titorenkova, I. Markovska, E Tacheva, O. Petrov, Synthesis and characterization of willemite ceramic

pigments in the system $x\text{CoO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$, *Bulgarian Chemical Communications*, 2018, v.50 Special Issue-F, p. 31-37 – има 2 цитата

№ 2 Ts. I. Dimitrov, Ts.H. Ibrevva, A.V. Zaichuk, I.G. Markovska, A.A. Amelina, E.V. Karasik, Synthesis and study of low-temperature ferrum – willemite ceramic pigments, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2019, No. 6, p. 69-73 - има 1 цитат

№ 3 Dimitrov T.I., Ibrevva T.H, Markovska I.G., Synthesis and Investigation of Ceramic Pigments in the System $\text{MnO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$, 2019, Volume 76, Issue 5–6, pp 216–218 - има 4 цитата

№ 4 Markovska I., Ts. Dimitrov, Ts. Ibrevva, Synthesis and characterization of willemite ceramic pigments *suitable* for the *ceramic industry* by utilization of Rice Husk Ash, *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, JCBPS, 2019, v. 9, №4, p. 229-242 – има 1 цитат

Автореферат. Авторефератът правилно отразява основните акценти и резултати от дисертационния труд. Дисертационния труд е синтезиран и обобщен в автореферат от 40 стр., като съдържанието на автореферата коректно отразява същността на дисертацията, вкл. изводи, приноси и публикации. Авторефератът съдържа основните акценти и резултати от дисертационния труд, като в него са включени 35 фигури и 23 таблици, които онагледяват получените резултати.

Критични бележки. Като научен ръководител на Цветалина Христова Ибрева бих могла да отбележа, че по време на работата по дисертационния си труд тя се прояви като много трудолюбива и инициативна докторантка. Много е важно, че разработените теоретични състави и синтезираните лабораторни пигменти са изпитани в реални производствени условия. Това придава завършеност на процеса: теоретична разработка – реален експеримент – тестване в производствени условия. Като критична забележка мога да посоча, че в литературния обзор докторантката не е отделила достатъчно внимание на постигнатите резултати от български учени в областта на дисертационните ѝ изследвания. Препоръчвам да докторантката да направи една обзорна

статия в областта на пигментите, в която да намерят място постиженията на колективите работещи по тази тематика от университет „Проф. д-р Асен Златаров“- Бургас, ХТМУ-София, БАН и РУ „Ангел Кънчев“ – филиал Разград.

Заклучение. В заключение на настоящата рецензия давам своята положителна оценка на дисертационния труд. Кандидатката за образователна и научна степен "доктор" напълно отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България и на Правилника за неговото прилагане и е в съответствие с нормативните изисквания на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, гр. Бургас. Придобила е професионалните качества на изграден научен работник в своята област, с доказани научни и практико-приложни приноси за присъждане на образователно-научната степен „доктор“.

Във връзка с гореизложеното убедено препоръчвам на уважаемото научно жури да присъди на **Цветалина Христова Ибрева** образователната и научна степен „ДОКТОР“ по научна специалност 02.10.12 „Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали“, съгласно ЗРАСРБ.

гр. Бургас

Дата: 04.04.2022 г.

Председател на научното жури:

/проф. д-р Ирена Марковска

Подпис заличен
Чл.2 от ЗЗЛД