

## **РЕЦЕНЗИЯ**

върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен „доктор” по научната специалност 5.10. „Химични технологии”(Химична технология на лакобояджийските материали и адхезивите) с научен ръководител проф.д.т.н. Иван Главчев

### **АВТОР НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД**

**маг.инж. Петър Кръстев Шишков**, редовен докторант към катедра „Полимерно инженерство” на Химико Технологичен и Металургичен Университет

### **РЕЦЕНЗЕНТ:**

**доц. д-р инж. Валери Емилов Митков**, катедра „Подземно строителство”, МГУ „Св.Иван Рилски”

### **Тема на дисертационния труд:**

**„Високоенергетични композиции с азот-съдържащи съединения”**

Рецензията е възложена съгласно Решение на първото заседание на Научното жури от 31.10.2012г. и писмо № НД -20- 437 от 25.10.2012г. на Ректора на ХТМУ.

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

Петър Кръстев Шишков е български гражданин роден на 27.12.1975 г. в гр. София. Средно образование завършва през 1994 г. в 31-во Средно училище за чужди езици и мениджмент „Иван Вазов“ - София. Висшето си образование завършва през 2001г. като магистър по „Технология на материалите и материалознание“, специализация „Полимелни материали“ в ХТМУ.

От 01.03.2003г. е зачислен за редовен докторант при катедра „Полимерно инженерство“, а от 01.09.2008 е отчислен с право на защита.

Научните интереси на кандидата са насочени в следните области:

- Химична технология на лако-бояджийските материали;
- Модификация на полимерите;
- Термодинамични модели на горене в пиротехниката;
- Разснаряжаване и утилизация на ненужни бойни припаси.

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

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд на инж. Петър Шишков съдържа 113 страници с 26 бр. фигури и 37 бр. таблици в текста. Трудът е разработен в три части, въведение и литература. Списъкът на ползваната литература обхваща 152 бр. заглавия, от които 16 бр. на кирилица и 136 бр. на латиница.

Поради настъпилите през последните години геополитически промени, натрупаните боеприпаси станаха излишни и в момента представляват сериозен проблем за армиите и правителствата на редица страни по света. Това налага разработването на технологии за тяхната утилизация.

Промишлената утилизация на обикновените видове боеприпаси представлява общодържавен проблем и за България, възникнал в следствие на промените в политическата обстановка, свързани с приемането на страната ни в НАТО и ЕС, необходимостта от изпълнение на международни договори за ограничаване на стратегически, настъпателни и обикновени оръжия, сваляне от въоръжение в нашата армия на морално и технически остатели въоръжения, военна техника и боеприпаси. В този аспект дисертационната работа на инж. Петър Шишков за изследване на част от извлечаните при разснаряжаване барути и взривни вещества, и намиране на подходящи методи и технологии за утилизация е актуална и навременна.

Точно и ясно е формулирана и основната цел на дисертационната работа: „характеризиране на част от получените при разснаредяването на боеприпасите енергетични материали, както и намиране на подходящи методи и технологии за оползотворяване на ОВВ и ОБ до материали за гражданско предназначение с високи експлоатационни характеристики, ниска стойност и намалена опасност за околната среда при тяхното използване“. За постигане на тази основна цел е необходимо извършването на следните изследвания: разработване на ефективни методи за извлечение на взрывни вещества от излишните бойни припаси, анализ на тези вещества за установяване на техните характеристики, компоновка на състави на промишлени взрывни вещества с повищена водоустойчивост с подходящи лакови покрития, получаване на поръзни барути и пиротехнически бенгалски огньове.

Състоянието на проблема е представено от автора в част трета „Теоритична част“ на 24 машинописни страници.

Разгледани са полимерните покрития и филми като материал за получаване на водоустойчиви материали, някои от използвани методи за анализ на взрывните вещества, като се акцентира, че използваните стандартизириани методи за анализ са различни от тези, описани в дисертацията. Разгледани са малка част от известните методи и технологии за оползотворяване на получените при разснаредяване взрывни вещества. Особено внимание е отделено на барутите и деструкционните процеси - термодеструкция, фотодеструкция и стареене на барутите, които протичат при тяхното продължително съхранение. Представени са част от методите за изследване на барутите и тяхното използване в различни отрасли на промишлеността.

Състоянието на проблема е разгледано в концентрирана форма. Авторът е запознат със състоянието и съвременното развитие на въпросите, свързани с утилизацията на извлечаните при разснаредяване материали, което му дава добра основа за успешното решаване на поставената основна цел и набелязаните задачи. Дисертанта ползва богата библиография и определено я ползва творчески.

Смяtam, че разглеждането на състоянието на проблема следва да завърши с изводи, които да обосноват необходимостта от извършените в работата изследвания. Този пропуск не променя и не влияе на положителната оценка на познанията на дисертанта по разглеждания проблем.

Методиката на изследване е разработена от автора в част четвърта от дисертационния труд, озаглавена от него като „Опитна част“. В нея са описани използваните материали, а също така методи и технологии на изследванията. Представени са метод за извлечение на взрывни вещества от бойни припаси, анализи на дълго старели нискомолекулни високоенергетични материали, а също

утилизация на старели дълго време ВВ до материали с гражданско приложение. Представена е лабораторна апаратура, използвана за осъществяване на изследванията.

Определено може да се каже, че разработената методика на изследване може да доведе до успешно решаване на поставените задачи и постигане на основната цел.

Основната част на дисертационния труд - характеристиката на извършените изследвания и оценка на достоверността на получените резултати, е представена в част пета на работата и е озаглавена „Обсъждане на опитните резултати“. В нея са представени получените резултати от извършените изследвания на 54 машинописни страници с 21 бр. фигури и 34 бр. таблици в текста се разглежда извършената научно-изследователска работа за постигане на основната цел на дисертацията.

В съответствие с общоприетите практики в световната взрывна техника са извършени детайлни изследвания на възможностите за извлечение на взрывни вещества от бойни припаси. Дадени са предимствата и недостатъците на различните методи и са определени най-подходящите топлоносители при извлечането на ТНТ и тетрил, съответно трансформаторно масло и течен парафин. Прави се извода, че технологията с използване на органичен топлоносител е за предпочитане.

Дисертанта изследва и анализира водни дисперсии, получени при разснаредяване на боеприпаси чрез УВ-ВИС и ИЧ анализ на ацетонови разтвори на ТНТ и ТД-50 с различна концентрация. Получените резултати указват както за съвпадение на използваните методики, така и за тяхната прецизност. Установено е, че най-подходящата вълнова дължина за количествен УВ-ВИС анализ на сместа ТНТ/ДНН е  $\lambda = 280$  nm. В резултат от извършената работа е създаден бръз и евтин метод за количествени анализи на водна дисперсия на ТД-50, получена при разснаредяване на боеприпаси с приложение на УВ-ВИС и ФТИЧ техники.

Дадени са получените зависимости при използване на УВ-ВИС и ИЧ анализи за ТД-50 и тетрил, а също свойствата на ацетонови и тоуленови разтвори на ТД-50 и тетрил за характеризиране на образуването на водородни връзки, определени с УВ-ВИС и ФТИЧ. Отразена е и връзката ѝ на тези характеристики с процесите на продължително време старели експлозиви ДТ-50 и тетрил. Установено е, че процесите на стареене на тетрил и ТД-50, свързани с намаляване на съдържанието на кислород и азот в молекулите на тези експлозиви може да бъде показано с отместването ( $\Delta v$ ), разликите в абсорбциите ( $\Delta A$ ) на максимумите в ИЧ спектри, със стойностите за  $\Delta h_{1/2}^*$  ивиците при промяна на

максимумите за  $-NO_2$  групи и с наличието на ивици на УВ-ВИС и ФТИЧ спектри за продуктите на стареенето на изследваните материали.

Предствени са част от методите за оползотворяване на вторични ВВ и барути при получаване на промишлени експлозиви. В частност повишаване водоустойчивостта на грубодисперсни амонити чрез покриване зърната на амониевата селитра с тринитротоулен и полимерни лакиращи материали.

Графично са представени получените линейни зависимости дължина - температура за еднобазови и нитроглицеринови барути съхранявани различни периоди от време, а същозависимостите на КТР и термомеханичните криви от температурата.

Авторът е изследвал и възможностите за получаване на поръзни едно- и двуосновни барути. В резултат, на което са получени поръзни барути с малки, равномерно разпределени пори чрез екстракция с вода на останалата част от разтворител и полиетиленгликол 400 от слоевете на полимерни разтвори след известно време на изпарение. Известните технологии за производство на поръзни барути са несравнено по-скъпи от предлаганата от последния технология. Представени са също така получените зависимости на времето за набъбване върху процента на набъбване на поръзните барути при различни съотношения между поръзни барути и ацетон. Изследвани са характеристи-ките и скоростите на изгаряне на полученитеベンгалски огньове.

### **3. Оценка на съответствието междуавтореферата и дисертационния труд**

Приложението от дисертанта автореферат е изготвен на 38 страници съгласно изискванията. В него са представени правилно основните моменти от дисертационния труд и са дадени основните изводи и научно-приложни приноси по оценка на автора.

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

Изводите и приносите в дисертационния труд се градят на задълбочено проучване на теоритичните постановки за енергетичните материали и техните свойства. Приносите в дисертационния труд са предимно научно-приложни и са ясно и добре формулирани. Както се отбеляза до сега, те се състоят в обосноваване и доказване на нови страни в проблемите за изследване и използване на съдържащите се в ненужните боеприпаси взрывни вещества.

По съществените научни и научно-приложни приноси в дисертацията на инж. Петър Шишков се свеждат до :

- разработени са бързи и евтини методи за количествен анализ на водни дисперсии на тротил и динитронофталин, като са установени най-подходящите вълнови числа и максимуми за количествен анализ;
- за пръв път е установено наличието на максимуми в УВ - ВИС спектри, които имат постоянни и променливи вълнови числа при разреждане разтворите на старели 50години ТНТ и тетрил;
- установено е, че видът на разтворителите променя стойностите на максимумите, на производните величини, изчислени от тях, както и на коефициентите на корелация  $R$  и  $R^2$ . Доказано е образуването на водородни връзки, което потвърждава противочането на денитриране при стареенето енергетичните материали;
- намерени са методи за повишаване водоустойчивостта на АН чрез лакиране с подходящи пластифицирани състави. Създадена е методика за определяне на разтворимостта на лакиран АН;
- успешно са проведени термични и термо-механични изследвания на вторични барути с цел определяне на техните коефициенти на линейно разширение, за пръв път е установена дисперсия в зависимостите размери - температура, както и линейни зависимости между температурата на встъкляване и времето на съхранение на барутите;
- осъществена е утилизация на вторични барути до поръзни по оригинална технология и получаване на пиротехнически състави от вторични барути с отлични експлоатационни характеристики.

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

Извършено е необходимото за популяризиране на научните и научно-приложните постижения от дисертационния труд. Представени са общо 5 научни статии и доклади на международни научно-технически конференции по темата на дисертационния труд, като всички те са на английски език. Публикациите са от авторски колективи, като в 4 от тях докторантът е на първо място.

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

Наред с гореизложените значими научно и научно-приложни приноси в дисертационния труд на инж. П.Шишков са допуснати някои пропуски и неточности, по-съществените, от които са:

- Неправилно взривните вещества и средствата за взривяване са указаны като взривни материи (стр.7, 8).
- Не е ясно как е определен броя на опитите при отделните експерименти и каква е достоверността на получените резултати.
- Не е правилно да се използват български означения на дименсионните величини при измерванията, вместо действащите у нас нормативи по международната измерителна система „SI“.
- Не е обрнато достатъчно внимание при разпечатването на дисертацията, част 2, 4 и 5, би следвало да започват на нова страница.
- Грубо дисперсните амонити 70:30 от около 10 години не се произвеждат „масово“, а понятието „стандартен“ АН не се използва в техническата литература (стр.67).
- На страници 8,36,102,107,109 , както и на други места в текста са допуснати грешки от машинописен характер.

Необходимо е да се отбележи, че горепосочените забележки не са от естество да омаловажат приносите в дисертационния труд и творческите постижения на дисертанта.

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

Съвсем определено може да се каже, че дисертационния труд и приносите са лично дело на кандидата, който познавам като специалист в организацията и реализацията на мероприятия с пиротехнически и специални ефекти. инж.Петър Шишков е Проектант на ВР I-ва степен и е добре запознат с дейностите с пиротехнически материали и взривни вещества.

## **Заключение:**

От извършения анализ на дисертационния труд на инж.Петър Кръстев Шишков на тема „Високоенергетични композиции с азот-съдържащи съединения“ представен за придобиване на образователната и научна степен

„ДОКТОР” се установи, че има важно значение за развитието на процеса на утилизация на ненужни боеприпаси и са разработени методики за получаване на пиротехнически състави на базата на делаборирани едно- и двус основни барути.

Като се вземе под внимание, че в него успешно са разработени изследователски задачи със значими научни и научно-приложни приноси в областта на утилизацията на ненужните боеприпаси, считам, че докторационният труд отговаря на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ. **Всичко това ми дава основание да предложа на Почитаемите членове на ФС на Факултета по химични технологии при ХТМУ да присъди ОНС „ДОКТОР” по научната специалност “Химична технология на лакобояджийските материали и адхезивите” на докторанта инж. Петър Кръстев Шишков.**

София, 28.11.2012 г.

РЕЦЕНЗЕНТ:

/доц. д-р инж. Валери Митков/