

## **РЕЦЕНЗИЯ**

**на дисертационния труд на  
инж. Иван Георгиев Петров, задочен докторант към катедра "Физика", ХТМУ  
на тема "Многокомпонентни оксидни стъкла с участие на йони на тежки метали"  
за придобиване на образователна и научна степен**

**Доктор**

**по научна специалност 5.10 Химични технологии (Технология на силикатите,  
свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)**

**от доц. д-р Емилия Георгиева Балабанова,**

**Институт по електроника, БАН**

### **1. Кратки биографични данни и научни интереси на автора на дисертационната работа**

От съпътстващите дисертационния труд документи разбирам, че Иван Георгиев Петров се е дипломирал през 2006 г. в ХТМУ като магистър, инж. химик, по специалност Индустриална химия с преподаване на френски език. Темата на дипломната му работа е била „Управлението на радиоактивни отпадъци в СП „РАО – Козлодуй“. Очевидно е, че инж. Петров е имал сериозни научни интереси, тъй като веднага след дипломирането му той е зачислен като докторант в катедра „ Физика“ на ХТМУ и темата на дисертацията му е едно естествено продължение на изследванията залегнали в дипломната работа. Наред с това, инж. Петров е показал интерес към задълбочаване и допълнително разширяване на знанията по проблемите на имобилизациата на радиоактивни отпадъци (РАО), за което може да се съди от специализациите, които той е имал по линия на Международната Агенция за Атомна Енергия (МААЕ) в САЩ, Швейцария, Франция, Австрия, Япония. Посочените специализации както и участието в разработване на документи на МААЕ относно експлоатация на съоразения за погребване на РАО, а също и в експертни и работни групи на Министерство на Икономиката и Енергетиката, го характеризират като млад специалист с отлични професионални умения. Тези умения се дължат на добрата подготовка, която е получил в курса на обучение в ХТМУ и по време на дисертационната подготовка и на

натрупания опит по време на работата му в Специализираното Поделение РАО-Козлодуй - Иван Георгиев Петров е задочен докторант.

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

Предложеният ми за рецензия дисертационен труд е написан на 122 страници и съдържа 16 таблици 67 фигури и общо 171 цитирани публикации.

Темата на дисертацията “Многокомпонентни оксидни стъкла с участие на йони на тежки метали” е актуална особено имайки предвид, че подобни стъкла имат приложение като имобилизатори на високо активни РАО. Използването на оксидни стъкла, най-вече такива на боросиликатна основа като матрица при застъкляване на радиоактивни отпадъци е добре известно. Тези стъкла са в основата на редица патентни стъкла за имобилизация на РАО, използвани от водещи в ядрената енергетика страни. Интерес представлява както изучаването на поведението на стъклата, така и това на използваните добавки от различни други оксиди с цел модифициране качеството на стъклото. Основно изследванията се насочват към ролята на  $\text{MoO}_3$  в състава на многокомпонентните системи, тъй като е известно, че при получаване на кристални алкално и алкалоземни молибдатни структури, разтворимостта на имобилизационната матрица нараства, а това води до потенциален риск от преминаване на застъклените РАО в околната среда. Цел на настоящата дисертация е да се синтезират моделни многокомпонентни оксидни стъкла с участие на  $\text{MoO}_3$ , аналогични на използваните в световната практика за имобилизация на радиоактивни отпадъци и да се изследват стъклообразуването, тенденцията към течнофазово разслояване и кристализация.

Дисертацията се състои от увод и три части. Първата част представлява литературен обзор, базиращ се на 118 литературни източника. Прави впечатление широтата и задълбочеността на разгледаните проблеми, а именно: Обсъдени са критериите за застъкляване от термодинамична, структурна и кинетична гледна точка като са описани основополагащите теории по съответните критерии. Разгледани са две от общите хипотези за структурата на стъкла. В подробности са описани боросиликатни стъкла като се обръща внимание на влиянието на фазовото разслояване върху водоустойчивостта на стъклата. Разгледани са детайлно и различните типове

стъкла за имобилизация на високо активни РАО. Много подробно са разгледани както процесите на застъкляване така и технологичните решения.

Като цяло направеният литературен обзор е твърде обширен (69 стр.) с много подробности. Приемам обема му единствено като резултат на голямо желание от страна на автора да се запознае всестранно с всички съществуващи знания по въпроса, което има основание при придобиване на образователната степен, доктор и в този смисъл е похвално.

Втората част е същностната, експериментална част. Тя е изложена на 30 страници . В нея ясно е формулирана целта на изследването и задачите, които се решават за постигане на целта. Посочени са и всички възможни методи за анализ на синтезираните образци от стъкла, а по-късно са дискутирани и резултатите от направените анализи.

Третата част (12 стр.) представлява, обща дискусия, в която се изяснява структурата на наблюдаваните молибдатни фази и причините и механизмът на протичане на течнофазово разслояване като се дефинират и подходящи начини за избягване на това разслояване.

Като цяло дисертационният труд е много добре структуриран. Получените резултати от изследванията са добре анализирани. Всяка част завършва с изводи, които са точни, добре формулирани и дават ясна представа за постигнатото.

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

Авторефератът е написан на 40 стр. и включва 5 таблици, 30 фигури и 58 цитирани публикации. Съдържанието, фигурите и таблиците съответстват напълно на съдържанието и съответния илюстративен материал (фигури, таблици) от дисертацията.

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

Дисертационният труд е експериментална разработка в областта на многокомпонентни оксидни стъкла, при които основни мрежообразователи са  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  и се разглежда влиянието на други оксиди като  $\text{Na}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в съставите на моделни стъкла за имобилизация на РАО. Подробно се дискутира и микроструктурата на ликвидращи

многокомпонентни стъкла в зависимост от съдържанието на  $\text{MoO}_3$  (15-80 %) и се изследват условията за синтез на няколко молибдатни фази регистрирани в промишлени стъкла за имобилизация на високо активни РАО.

Синтезирани са 6-компонентни моделни стъкла и са изследвани свойствата им - топимост, кристализационна способност, визкозитет. Показано е, че във всички образци на моделни стъкла се формира частично деполимеризирана силикатна мрежа на  $\text{SiO}_4$  тетраедри. Стъклата, съдържащи 20-25%  $\text{B}_2\text{O}_3$  формират аморфна мрежа от суперструктурни единици съдържащи едновременно  $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$  групи. Последните водят до повишаване на химичната устойчивост на стъклата, което доказва смисълът на използване на  $\text{B}_2\text{O}_3$  в състава на РАО имобилизационни стъкла.

Изследването на микроструктурата на 9 състава многокомпонентни ликвидирани стъкла в зависимост от съдържанието на  $\text{MoO}_3$  (15-80 %) е смислено проведено и получените резултати от СЕМ микрофотографии, рентгенограми и ИЧ спектри са правилно интерпретирани. Доказано е, че в процеса на охлаждане в широк концентрационен интервал се отделят основно молибдатни фази. Показано е, че повишаване на количеството на  $\text{MoO}_3$  в многокомпонентно боросиликатно стъкло стимулира метастабилното и стабилното течно фазово разслояване. Посочена е причината за това разслояване, от структурна гледна точка. Потърсено е обяснение за съществуването на метастабилно и стабилно течно фазово разслояване във фазовите диаграми на подсистемите на многокомпонентните боросиликатни състави.

С цел да се изяснят условията, при които протича твърдофазния синтез на молибдатните фази  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Nd}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_3$  идентифицирани в промишлени боросиликатни стъкла за имобилизация на високо активни РАО е извършен синтез в съответните бинарни и трикомпонентни системи, съобразно условията на фазовата диаграма. Въз основа на рентгенофазов и ИЧ спектроскопски анализ са направени заключения относно образуването на високотемпературната кристална фаза  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ , полифазния продукт от  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{MoO}_3$ , монофазния -  $\text{CaMoO}_4$  и кристалната фаза  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_3$  като е установено, че всички синтезирани фази са от шеелитов тип и са изградени от  $\text{MeO}_8$  и  $\text{MoO}_4$  полиедри свързани върхово. Установени са и деформации на изолирани  $\text{MoO}_4$  полиедри.

Много полезна е направената обща дискусия върху проблемите относно структурата на молибдатните фази, а също и изясняване на причините и механизма на протичане на течното фазово разслояване. Привлечен е голям доказателствен материал (публикации на чужди автори), за да се обоснове тезата за течното фазово разслояване в изследваните от дисертанта оксидни системи. Механизмът на разслояване е обяснен в цялост като се изхожда от различни предпоставки- структурни, термодинамични, кинетични, технологични.

Крайните изводи от дисертационния труд са точно и ясно формулирани и отговарят на получените резултати. Би могло изводът относно синтезирането на  $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_4$  да не бъде самостоятелен, а да е част от този отнасящ се до ролята на Nd в многокомпонентните боросиликатни стъкла. В последния извод, отнасящ се до преодоляване на последствията от течното фазово разслояване съзирам насоченост към бъдещи изследвания, което прави работата още по-ценна.

Приносите от дисертацията са с научен и научно-приложен характер и като се има предвид, че постигнатите резултати се отнасят до важна приложна област каквато е обезопасяването на радиоактивните отпадъци от АЕЦ, считам постигнатото за особено полезно.

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

Те са точно по темата на дисертацията и имат значимо научно съдържание. Добре би било статиите на автора да бъдат цитирани на съответното място в дисертационния труд. Това би ориентирало рецензента, а и всеки друг читател в оригиналността на описваните резултати, а и в навременото публично оповестяване. Броят и характерът на публикациите - 2 журнални статии, 2 статии в сборници от конференции и 7 доклада на научни форуми, отговарят на изискванията на ЗРАСРБ и правилника на ХТМУ за присъждане на образователна и научна степен - Доктор.

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

Както вече отбелязах, считам обзорната част за твърде обширна. В нея забелязах две цитирания 8 и 9 на една и съща теория, тази на Симон от 1930 г. относно природата на

стъкловидното състояние и неговите отклонения от третия закон на термодинамиката. Всъщност цитати 8 и 9 не са оригиналната работа на Симон, а са статии на други автори, в които очевидно се споменава теорията на Симон. Добре е такова прецитиране да се избягва.

В частта за термодинамичните критерии за застъкляване се говори за термодинамична движеща сила и за термодинамичен потенциал, добре е да се използва едно и също определение.

В частта разглеждаща връзката между застъкляването и силата на химичната връзката на структурните единици е добре да се говори за енергия на връзката (kcal/mole).

Не приемам цитат 5 към Табл. 2.4-1 в експерименталната част, тъй като в цитираната статия (5) се посочват други състави на патентните стъкла използвани във Франция, САЩ и Англия. В Табл. 2.4-1 са посочени примерни моделни състави с участие на  $\text{MoO}_3$ . В таблицата не е посочен  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , чието присъствие и роля в образуването на две от молибдатните фази при ликвидиралите многокомпонентни стъкла се дискутира по-късно. Добре би било дисертанта да коментира това.

Технически грешки:

- На Фиг. 1.1.1-3 липсва надписът на ординтата, „специфична топлина“, указана е само размерността.
- В надписа на Фиг. 1.1.1-4 за случай А) трябва да се посочи  $T < T_m$ , а не  $T < T_g$
- На стр.21 и 22, размерността за обем на частицата, трябва да бъде  $\text{cm}^3$ .
- На стр. 45 вместо  $2\text{E}+7$  е правилно да се напише  $2 \cdot 10^7$  години

Като цяло техническите и граматичните грешки са много малко за такъв огромен труд и това говори добре за автора.

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

Нямам преки лични впечатления за дисертанта, с изключение на тези от семинара - предзащита на дисертационния труд. Представянето на предзащитата както и самият дисертационен труд оставят в мен впечатление за сериозна и задълбочена работа. Дисертационният труд впечатлява с обема на свършената работа, обширната дискусия

на резултатите, смислените изводи и посочването на нерешените проблеми. По мое мнение целта на дисертационния труд е постигната успешно.

## 8. Заключение

Считам, че представеният от инж. Иван Георгиев Петров дисертационен труд на тема “Многокомпонентни оксидни стъкла с участие на йони на тежки метали” с научни ръководители доц. д-р Елена Кашчиева и проф. дхн Янко Димитриев отговаря изцяло на изискванията на Закона за развитие на Академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), на Правилника за прилагането му, както и на Правилника на ХТМУ за придобиване на образователната и научна степен „доктор”.

Въз основа на гореизложеното давам изцяло положителна оценка на рецензираната от мен дисертация и предлагам на уважаемото Научно жури да присъди на инж. ИВАН ГЕОРГИЕВ ПЕТРОВ образователната и научна степен, ДОКТОР по Научна специалност 5.10 Химични технологии (Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали).

Рецензент:

доц. д-р Емилия Балабанова