

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд на тема:

**Синтез и структура на стъклокерамики, получени при имобилизиране на големи количества металургични отпадъци**

за присъждане на образователната и научна степен „доктор“

по професионално направление: 4.2. химически науки, докторска програма: физикохимия

**на Александра Стефанова Камушева**

с научни ръководители: проф. д-р Александър Караманов и доц. д-р Богдан Рангелов

Рецензент: доц. д-р Рени Стоилова Йорданова

### 1. Общи положения и кратки биографични данни на кандидата

Докторантката Александра Камушева е родена в гр. Асеновград. Средното си образование завършва в Националната природоматематическа гимназия, гр. София, а през 2011 год. завършва СУ „Св. Климент Охридски“, факултет по химия и фармация. През периода 2013 – 2017 год. е задочен докторант в Институт по физикохимия, БАН, професионална направление 4.2 Химически науки.

### 2. Описание на представените материали

Дисертационният труд е оформен в 5 глави, съдържа 126 страници, 72 фигури, 20 таблици и 27 математични формули. Дисертацията е построена върху 8 научни публикации, 5 от които в списания с SJR и 3 в списание с импакт фактор – Ceramic International, Journal of Environmental Chemical Engineering, Materials Letters. Забелязани са 15 цитата.

### 3. Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидата

Дисертацията е едно продължение на тематиката в областта на получаването на нови стъклокерамични материали от промишлени и битови отпадъци, разработвана в секция „Фазообразуване, кристални и аморфни материали“, към Института по физикохимия под ръководството на проф. А. Караманов. Проведените изследвания имат пряко отношение към решаването на важни, глобални за населението проблеми свързани с оползотворяване на отпадъчни продукти и преработването им в материали за други цели. В този смисъл

дисертацията е актуална и има връзка със съвременните тенденции за опазване на околната среда.

Докторантката е направила обширен и добре структуриран литературен обзор, в който са посочени видовете стъклокристални материали и методите за тяхното получаване. Разгледана е теорията на зародишообразуване и кристален растеж. Описани са процесите на хомогенно и хетерогенно зародишообразуване, изменението на свободната енергия при фазов преход стъкло-кристал, механизмите на кристален растеж и сумарна кристализация.

Литературният обзор, показва една добра осведоменост на Александра Камушева относно производството на стъклокерамика от отпадъчни продукти - от първите материали получени от доменна шлака под ръководството на проф. Китайгородски през 60<sup>те</sup> години на миналия век до днес. Посочен е съставът на различни отпадъци от енергетиката и металургичната промишленост, описани са технологичните условия за получаване на изходното стъкло, термичната обработка на стъклото, получените кристални фази, както и някои по-важни химични, термични и механични свойства на получените стъклокерамични материали. Особено внимание е отделено на стъклокерамики получени от отпадъчни продукти с високо съдържание на железни оксиди, тъй като те благоприятстват кристализационните процеси и присъстват в повечето отпадъци.

В глава 2 от дисертационния труд са разгледани основните принципи на използваните физични методи за анализ: диференциално-термичен анализ, рентгенова дифракция, трансмисионна електронна микроскопия, сканираща електронна микроскопия, пикнометрични измервания и показва добрата теоретична подготовка на докторантката. Описани са различните видове екзотермични и ендотермични процеси, които могат да се изследват с помощта на ДТА, възможностите на метода за определяне на активиращата енергия на кристализационните процеси и параметъра на Аврами. Разгледан е методът Рентгенова дифракция за структурно охарактеризиране на материалите и възможностите му за определяне на качествения и количествения състав на фазите. Докторантката показва задълбочени знания относно принципите на електронната микроскопия (трансмисионната и сканираща) и приложението и за кристалографско, аналитично и морфологично охарактеризиране на различни материали. Описана е газовата пикнометрия, като един прецизен метод за определяне на плътността на материалите.

Глави 3 и 4 от дисертацията обхващат проведената научно –изследователска дейност, която е посветена на получаването на стъклокристални образци чрез

застъкляване на различни отпадъчни продукти, с последващо термично третиране. Докторанката и нейният ръководител насочват усилията си към установяване на връзката между химичен състав, структура, морфология и свойства на получените стъклокерамики. Осъществени са добре планирани системни изследвания за постигане на поставените задачи. Избрани са два различни по състав отпадъчни материали, богати на желязни оксиди – металургична шлака от производство на стомана и металургична шлака от производство на фероникел. Първият отпадък, който е използван е шлака получавана в Ezz Steel - най-голямата стоманодобивна компания в Египет, Близкия Изток и Северна Африка, като досега тези отпадъци не са били рециклирани. Ясно са описани, както съставът на изходната шихта, така и условията на топене, охлаждане и темпериране с цел получаване на закалени стъклени образци. С помощта на прецизно проведен термичен анализ с прилагане на различни скорости на нагряване са изследвани процесите на зародишообразуване и кристален растеж. Определени са стойностите на активиращата енергия на вискозно течене и на кристализация. Параметърът на Аврами е изчислен при различни температури и различни скорости на нагряване и е определена средна стойност около 4. Получените резултати са указание за протичане на течно-фазово разслояване при охлаждане на стопилката, ниска скорост на зародишообразуване около температурата на застъкляване и високи стойности на скоростта на кристален растеж. Проведените пикнометрични измервания показват, че формирането на пироксеновата кристална фаза е съпроводено с увеличаване на плътността на материала, в резултат на което е определена степента на кристалност в зависимост от времето за термично третиране на обемен и прахов образец. За първи път с помощта на газов пикнометър е определена формираната порьозност в резултат на протекла обеменна кристализация в стъклокристални материали.

С помощта на сканираща електронна микроскопия са наблюдавани кристализационните процеси, протекли при различно време на термична задръжка (850 °C) формиране на сферолити, наличие на остатъчно стъкло и ясно изразени пори. Определени са степента на кристалност и кристализационно предизвиканата порьозност.

Следващият етап от изследванията е посветен на получаване на стъклокерамика от металургична шлака от един от най-големите заводи в света за производство на фероникел, разположен в Република Македония. Високото съдържание на SiO<sub>2</sub> (около 50 wt%), в тези отпадъци дава възможност те да бъдат застъклени. Разработен е технологичен режим за застъкляване, чрез добавяне на стъклени трошки и прилагане на подходящ термичен режим на топене, охлаждане и темпериране. Прецизно проведеният анализ на ДТА данните показва тенденцията към обеменна кристализация. Определена е

оптималната температура за образуване на зародиши около 650 °С и оптимално време за образуване на активни центрове – 45-60 минути. Получени са данни относно кинетиката на кристализационните процеси. Оптималната температура на кристализация и времето за кристален растеж са определени чрез проследяване изменението на плътността на материала. За тази цел са проведени голям брой пикнометрични измервания, като плътността на всеки образец е измервана преди етапа на зародишообразуване, след етапа на зародишообразуване и след етапа на кристален растеж при три различни температури (730, 750, 770°С) и време на задръжка от 1 до 120 минути. Достигната е максимална плътност 3.17 – 3.18 g/cm<sup>3</sup> (730 °С за 2 часа) което съответства на образуването на 62 % пироксенова фаза. Най-голяма скорост на фазообразуване е установена през първите 20 минути. Проследено е изменението на плътността на образците термично обработени при 730, 750 и 770 °С за 5 минути и е установено, че процентът на образуваната кристална фаза намалява с повишаване на температурата. Оптималната температура на кристализация е 750°С и оптимално време на кристален растеж 45 – 60 минути. Слабото увеличение в плътността на праховите образци в сравнение с обемните е индикация, че не се формира съществена порьозност.

Чрез рентгенова дифракция са проследени фазовите трансформации в изходното стъкло след нагряване при температурата на зародишообразуване (650 °С) и температура на кристален растеж (730°С). Доказано е формиране на две пироксенови фази едната от които (означена като P2) е основната кристална фаза в получената стъклокерамика.

Важна информация относно структурните и морфологични особености на получените образци след приложените термични обработки е получена със СЕМ и ТЕМ. Наблюдавани са „първични“ шпинели в началния стадий на фазообразуване, които се характеризират с постоянен химичен състав : 36 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41 wt% MgO. Наблюдаваните две фази след нагряване на стъклото при 730 °С се свързват с процеси на течно-фазово разслояване и е установено, че кристалите се формират главно по време на охлаждане на стопилките. Пироксеновите кристали (P1) растат върху първичния шпинел, а кристализацията на втора пироксенова фаза (P2) протича в основната матрица. С помощта на електронна микроскопия с полева емисия (FESEM) и енергийно дисперсивен анализ (EDS) е осъществено по пълно структурно охарактеризиране на стъклокерамиката получена след последните етапи на термична обработка. Ясно се наблюдават „първичните“ шпинели, пироксеновите кристали, P1 върху тях, „вторичните“ шпинели и фина пироксенова фаза P2. Проведеното ЕАС картографиране показва, че дифузионният двор е обогатен със силиций, натрий и калций, докато в основната матрица е по-високо

съдържанието на желязо и магнезий. Установена е висока степен на кристалност на крайната стъклокерамика и се наблюдават пироксенови P2, монокристали с формата на призми. С помощта на електронна дифракция са изчислени параметрите на елементарната клетка и е доказано формиране на моноклиничен клинопироксен.

Изследвана е химическата устойчивост на стъкло (2) и стъклокерамика (2) и е установено, че използваните отпадъци са успешно застъклени и получените материали са напълно инертни. Изследвани са механичните свойства на синтезираната стъклокерамика (2) и резултатите са сравнени с тези на Slagsittalls като е показано, че новата стъклокерамика се характеризира с подобрени характеристики на редица показатели.

#### **4. Основни научни и научно-приложни приноси**

Дисертационният труд съдържа достатъчно по обем оригинален експериментален материал, който е обработен професионално с използването на подходящи физични и химични методи за анализ. Личният принос на докторантката не буди съмнение. Осъществено е едно добре планирано и системно проведено фундаментално изследване с приложна насоченост и екологично значение. В обобщен вид приносите са както следва:

Успешно са застъклени отпадъци от производството на стомана и фероникел и след термична обработка са получени инертни стъклокерамики с подобрени експлоатационни показатели, което е основание за тяхното потенциално приложение;

Стъклокерамика (1) съдържа около 40% кристална фаза, над 2% кристализационно предизвикана порьозност и се характеризира със сферолитна структура; стъклокерамика (2) се характеризира с финокристална структура от пироксенови монокристали, съдържа около 60% кристална фаза и не се наблюдава кристализационно предизвикана порьозност;

Финокристалната магнетитна фаза, върху която израства главната пироксенова фаза в структура на стъклокерамиката 2, е резултат от течно-фазово разслояване; тази стъклокерамика се характеризира с кратки времена за термична обработка и подобрени механични свойства;

#### **5. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата**

Представен е обширен литературен обзор. Въпреки, че показва добрата теоретична подготовка на кандидатката считам, че обзорът заема твърде голяма част от общия текст на дисертацията (58 страници);

Бих искала да попитам докторантката:

Как може да се обясни разликата в процентното съдържание на получената кристална фаза при обемен и прахов образец (табл. 6) ?

#### **6. Лични впечатления за кандидата**

Лични контакти и впечатления от работата на Александра Камушева нямам, но представеният дисертационен труд е едно доказателство за прецизно проведени експерименти и задълбочено интерпретирани резултати, което показва висока професионална култура на докторанката.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Считам, че по актуалност, обем на изследванията и постигнатите резултати, както и публикационна дейност, дисертационният труд напълно отговаря на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в Института по физикохимия. Всичко това ми дава основание с убеденост да предложа на Научното жури да гласува за присъждане на образователната и научна степен „доктор” на **Александра Стефанова Камушева**.

Дата 25.09.2018 год.

Рецензент..

/доц. д-р Рени Йорданова/