

РЕЦЕНЗИЯ

**от доц. д-р инж. Александър Николов Димитров,
катедра “Екология и опазване на околната среда”, Факултет по
природни науки, Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас**

на дисертационен труд за образователната и научна степен „доктор, представен от Цветан Василев Ценов (докторант в редовна форма на обучение), на тема „Термодинамика на електролитни разтвори. Експериментални и моделни изследвания“, в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление: 4.2 Химически науки, по докторска програма „Неорганична химия“, ФПН при Шуменски университет „Епископ К. Преславски”.

Определен съм за член на Научното жури, съгласно заповед № РД 16-017/19.02.2024 г. на Ректора на ШУ. На проведеното първо заседание на Научното жури на 29.02.2024 г. бях избран за рецензент. Всички материали по дисертацията получих на електронен носител.

1. Биографична справка

Цветан Василев Ценов е роден през 1989 година. Завършва специалности „Медицинска химия“, ОКС Бакалавър и „Химия – Екологична химия“, ОКС Магистър в ШУ „Епископ Константин Преславски“. Зачислен е в редовна докторантура на 1.02.2021 г. в катедра „Химия“, към ФПН на ШУ. Отчислен е с право на защита на 1.02.2024 г.

2. Представени материали във връзка с изпълнението на нормативната уредба

В съответствие с чл. 35 от Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и правилника прилагането му (ППЗРАСРБ), са представени всички необходими документи:

- дисертационен труд, съдържащ теоретични обобщения и решения на научни и научно-приложни проблеми, които съответстват на съвременните постижения и представляват значителен и оригинален принос в науката – изискване на ЗРАСРБ (127 стр.);
- автореферат на български (37 стр.) и английски език (27 стр.);
- професионална автобиография (curriculum vitae);
- списък с публикациите на докторанта;
- декларация за авторство;
- справка за научните приноси на дисертацията.

3. Наукометрични показатели. Изпълнение на минималните национални изисквания за ОНС „доктор“.

Според данните в представените материали и справката с данни от световни бази данни [Web of Science (WOS), Scopus] точките на докторанта (90) надвишават необходимия брой точки съгласно минималните национални изисквания за докторантура в област на висше образование 4.2 Химически науки: общ брой точки – 80, от които 50 точки от дисертационния труд за придобиване на научната степен "доктор на науките" (група А) и 30 точки от научните публикации (група Г).

Според получените документи списъкът на публикациите (WOS, Scopus), с които Цветан Ценов участва за придобиване на ОНС "доктор", е 2, като и двете са в квантил Q2 (едната на база квантила за 2021 и 2022 г.), т.е. броят на точките по показател група Г е 40. В едната публикация докторантът е първи автор.

Докторантът представя и списък с други публикации в списания включени във "вторична" база от данни, публикации в пълен размер в сборници от конференции след рецензиране, както и участия с доклади.

Представеният автореферат обективно отразява структурата и съдържанието на дисертацията.

4. Дисертационен труд

Основната цел на дисертацията е създаването на всеобхватни и точни рН-концентрация-температура (ХТ) вариращи, добре валидирани и термодинамично-обосновани модели за стабилно и мета-стабилно фазово равновесие в природни и индустриални системи със особена важност за екологията и индустрията.

Дисертационният труд е с общ обем от 127 стр. и съдържа 23 таблици и 45 фигури. Библиографията се състои от 105 литературни източника.

Дисертацията включва следните основни параграфи:

- **Увод**, в който са формулирани целите и задачите на дисертацията, както и актуалността и значимостта на научната проблематика (с. 8-11).

- **Анализ на състоянието на изследванията по проблема**: анализ на програмите за геохимично съхранение на ядрените отпадъци (с. 11-14).

- **Научна методология на изследванията** (с. 14-27): 1) подход на Питцер за междуионно взаимодействие в електролитни системи; 2) подходи за подбор и определяне на моделните параметри за бинерните системи; 3) моделна технология за определяне параметрите на смесване и термодинамичните характеристики на кристализиращите твърди фази; 4) относителната влажност на втечняване.

- **Получени резултати и дискусия** (с. 27-109):

Моделни изследвания (с. 28-76)

Разработването на термодинамичните модели от Цветан Ценов се базират на подхода за междуионно взаимодействие, развит от Питцер, който е един от най-широко използваните в термодинамичните изследвания. Това позволява различен тип данни да бъдат използвани при определянето на моделните параметри и изчислението на други термодинамични функции. Валидирането на съответния модел включва сравнение между моделните предвиждания и такива данни, които не са използвани при подбора на моделните параметри.

Описаните в дисертацията моделни изследвания включват:

а) Моделни изследвания за бинерни системи (ацетатни, рубидиеви, цезиеви и селенатни) от ниски до много високи концентрации при 25°C (нови модели). Изчислени са стойностите на важни термодинамични характеристики на твърдите фази, кристализиращи от наситените разтвори в ацетатни, селенатни, рубидиеви и цезиеви системи при 25°C. Направено е сравнение между моделно-изчислените осмотични коефициенти и коефициентите на активност за ацетатни, селенатни, рубидиеви и цезиеви електролити в техните бинерни разтвори като функция от молалността на разтворите при 25°C и тези дадени в литературата.

б) Определяне на термодинамични характеристики на твърда фаза от наситени разтвори в смесени рубидиеви, цезиеви и селенатни системи: натуралния логаритъм на термодинамичното произведение на разтворимост, стандартната моларна свободна енергия на образуване на Гибс и стандартната моларна свободна енергия на реакцията на синтез от прости соли.

в) Разработване и валидиране на термодинамични модели за поведението на разтворите и твърдо-течно равновесие в ацетатни системи от типа 2-1: $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O}$

Експериментални лабораторни изследвания (с. 100-109):

Определени са разтворимостите в системата $\text{LiBr-CaBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 35°C и 50°C. Синтезирани са и напълно охарактеризирани са селенатни твърди фази: Na_2SeO_4 , H_2SeO_3 и $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Описана е методика на експеримента, опитната постановка, анализирани са получените резултати.

- Основни научни приноси (с. 109-112)

В научната работа на Цветан Ценов са изведени следните основни приноси:

1) Разработени са и са валидирани термодинамични модели за 24 бинерни и 10 смесени системи при 25°C.

Моделите са разработени на базата на подхода на Питцер за междуионното взаимодействие, като са конструирани чрез прилагането на различни подходи за параметризиране за достигане на максимална точност и отлично съответствие с достъпните експериментални данни.

Изчислени са стойностите на важни термодинамични характеристики на твърдите фази, кристализиращи от наситените разтвори в ацетатни, селенатни, рубидиеви и цезиеви системи при 25°C – натуралния логаритъм на термодинамичното произведение на разтворимост, относителната влажност на втечняване и на стандартната моларна свободна енергия на образуване на Гибс. Получено е много добро съответствие между модел и експеримент.

Получената термодинамична база от данни може да бъде приложена в много отрасли на индустрията, като оптимизиране на технологията на производство на минерални морски ресурси (Литий, Рубидий, Цезий), оптимизирането на някои процеси при разработването на нови източници на геотермална енергия, нефт и газ; разработването, третирането и оползотворяването на геотермални изворни води за производството на ценни минерални добавки и други.

Разработването на модели за твърдо-течно равновесие във ацетатни и селенатни системи е от значение и за производството и пречистването на ацетатни и селенатни съединения, необходими за индустрията и медицината.

2) Експериментално са определени разтворимостите в системата LiBr-CaBr₂-H₂O при 35°C и 50°C. Изследванията са от засилен интерес при производството на литиев карбонат от морски луги.

3) Синтезирани и охарактеризирани са селенатни твърди фази: Na₂SeO₄.H₂SeO₃ и Na₂Cd(SeO₄)₂.2H₂O.

4) Използвани са съвременни физикохимични методи за анализ - Инфрачервена спектроскопия, Рентгенофазов и Термичен анализ. Проведени са и квантовохимични компютърни изчисления.

5. Критични бележки, препоръки и въпроси:

- Критични бележки относно оформлението на дисертацията и препоръки
- *Редно е всяка главна точка (глава) да започва на нова страница!!!
Представянето на фигури и таблици - много от тях са претрупани, текста
в тях трябва да е на български.*

- Към дисертанта Цветан Ценов имам следния въпрос: Ще продължи ли научната си работа в тази област, тъй като темата е актуална.

Препоръчвам научният труд да се издаде като монография с цел неговото популяризиране.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Считам, че предоставеният ми за рецензиране труд е дисертабилен и той, както и авторефератът към него отговарят на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за прилагането му и препоръчвам на научното жури да **присъди образователната и научна степен „доктор” на Цветан Василев Ценов** в област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. Химически науки, докторска програма „Неорганична химия”.

04.04.2024 г.

Рецензент:

доц. д-р Александър Димитров