

## **РЕЦЕНЗИЯ**

от доц. д-р Стефан Георгиев Манев  
член на научно жури за защита на дисертационен труд на  
редовния докторант към катедра „Неорганична химия”  
Генко Маринов Маринов

На тема: „Получаване, разделяне и приложение на радиоактивни изотопи  
при изследване на съединения на редкоземни елементи”  
за придобиване на образователната и научна степен „Доктор”  
в професионално направление – 4.2. Химически науки (Неорганична химия)

### **Процедурни бележки**

Процедурата за зачисляване на Генко Маринов Маринов на редовна докторантура по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия) е проведена на основание на чл. 67 от Закона за Висше образование, чл. 7, ал.3 от Правилника за прилагане на закона за развитие на академичния състав в Република България, чл.22 от Условието и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св. Кл. Охридски” и с решение на Факултетния съвет на Факултета по химия и фармация от 13.01.2015, протокол 7 и доклад на Декана с вх. № 70-07-42/ 16.01.2015 г. и със заповед № РД 20-149/21.01.2015 год. на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски”.

Със заповед № РД 38-481/16.07.2018 год. на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски” е назначен съставът на научното жури и е определена датата на защита.

*Цитираните закони, правилници и заповеди, както и прегледът на останалите документи по обявяване, провеждане на конкурса и разработването на темата показва, че са спазени всички законови изисквания и срокове по време на разработването на докторантурата.*

### **Област на изследване**

Въпреки че редкоземните елементи са известни отдавна, необходимостта от получаването им и получаването на техни съединения с висока чистота е актуална във връзка с изискванията на съвременните технологии. Съществува и проблем за разделяне на лантаноидите от актиноидите, получени в резултат на радиоактивно разпадане. Ръководителите на докторанта проф. М. Миланова и доц. Д. Философов са известни изследователи в областта на химията на лантаноидите, което е основание за актуалността на изследването и подбора на методи на изследване.

*Казаното до тук показва, че областта на изследване, обект на предложението дисертационен труд е актуална и свързана с определени реални научни проблеми.*

### **Анализ на дисертационния труд**

#### **Общи бележки**

Дисертационният труд е написан на 120 компютърни страници. Илюстриран е с 33 таблици и 49 фигури. Литературната справка обхваща 149 източника, от които голяма част са публикувани след 2000 година. Публикациите от български автори

обхващат предимно изследванията на докторанта и ръководителите му. В началото на дисертацията на две страници са показани използваните съкращения. Това е много удачно, тъй като в работата са използвани голям брой съкращения, на използваните реактиви, прилаганите методи и означения в използваните формули и зависимости.

### ***Увод***

Дисертационният труд започва с Увод. В него съвсем накратко е маркирана необходимостта от развитие на методите за разделяне на смеси съдържащи различни изотопи на лантаноиди и актиноиди. Накратко са споменати и методите използвани за разделянето на изотопите на РЗЕ. Освен разделяне на изотопи на РЗЕ в работата ще се изследват възможностите и за разделянето на РЗЕ от актиноиди и нередкоземни елементи. По този начин става ясно, че изследването ще бъде значително по обем. В увода са споменати използваните за изследването смоли, както и мястото за провеждане на изследванията – Обединения институт за ядрени изследвания, Дубна, Русия.

***Може да се направи заключението, че въпреки изключително краткия си обем –1 стр. Уводът дава най-обща представа за съдържанието на изследването.***

### ***Литературен обзор***

Сериозната част на дисертационния труд започва с литературния обзор, който обхваща 25 страници. В него са разгледани въпроси, свързани със свойствата на лантаноидите, методите за получаване на радиоактивни изотопи и методи, които се използват за разделяне на елементите.

На практика в краткото представяне на лантаноидите са включени атомните и йонни радиуси на елементите и са обяснени причините за хода на техните промени.

Следва разглеждане на методите за получаване на радиоактивни изотопи, които се използват при доказването на различните йони в хода на изследването. Накратко е разгледано облъчването на стабилни изотопи с неутрони, протони и електрони и разпадането на дългуживущи изотопи. Методите не са разгледани подробно, а са само споменати във връзка с бъдещите изследвания.

По подобен начин накратко са представени и някои методи за разделяне на йони. Описани са основни представи за утаяване, съутаяване, дестилация, екстракция, хроматография. Цитираната литература е насочена основно към изследване на системи свързани с радиоактивни вещества.

Основната част на литературната справка е насочена в областта на възможностите за разделяне на редкоземните елементи. Цитирани са значителен брой изследвания посветени на течно-течната екстракция, при което са използвани неутрални фосфорорганични съединения, фосфорорганични киселини, производни на пиридина, амини, поликарбосилови кселини, каликсарени, амиди. Представени и анализирани са някои от резултатите получени с помощта на цитираните изследвания.

В главата са разгледани и изследвания посветени на разделяне на редкоземните елементи с хроматографски методи с помощта на различни смоли, елуенти, условия и наличие на други вещества. Отбелязано е, че при хроматографските методи се използват предимно йонообменни смоли. Разгледани са примери за разделяне на РЗЕ

и на смеси от лантаноиди и актиноиди. Оделно са представени резултати получени при използване на някои нови смоли като: C18, RS, TRU, LN, DN (TONGA), UTEVA. Обърнато е внимание на значението на подбирането на подходящи разтвори като среда. Разгледани са възможностите на при използване на неорганични и органични киселини, като е подчертано значението на концентрацията им върху възможностите за разделяне.

Данните от литературния обзор позволяват да се направи заключението, че независимо от дългогодишните изследвания посветени на разделянето на РЗЕ, изследванията в тази насока продължават. Изследват се възможностите на нови смоли, екстрагенти и различни условия на провеждане на експериментите. Причините за продължаване на изследванията трябва да се търсят, както в недостатъчно добрите резултати, така и в необходимостта за извличане на РЗЕ от различни отпадни суровини, от отработено ядрено гориво, от преработка на електронни устройства, от рециклиране на РЗЕ-съдържащи материали, като компютри, луминесцентни лампи и др. При изследване на РЗЕ е удачно да се работи с РАИ. Това дава възможност за анализиране на резултатите с помощта на гама-спектрометрия и по този начин да се реализира висока чувствителност и възможност за анализиране на голям брой елементи.

Така в резултат на направения литературен обзор се достига до заключението, че настоящото изследване е удачно да се проведе с нови системи, свързани със смеси получавани при различни производства, с нови смоли и с помощта на гама - спектрометрия.

***Трябва да се отбележи, че тази глава е написана професионално. Според мене Генко Маринов удачно не се е увлякъл в подробно описание на свойствата на РЗЕ. Може да се направи заключението, че докторантът е навлязъл достатъчно дълбоко в изследваната от него област и по-този начин е изпълнил в голяма степен образователната част на дисертационния труд. Струва ми се, че липсва обобщение на резултатите от прилагането на екстракционните методи, въпреки че то е аналогично на обобщението направено за хроматографските методи.***

### ***Цел и задачи на дисертационния труд***

Анализът на литературата позволява на докторанта да дефинира ясно целите и задачите на дисертационния труд. Това е направено в главата „Цел и задачи на дисертационния труд”. Бегло загатнатата в увода цел тук е дефинирана точно на основание на направената литературна справка, според която:

1. Научно-изследователските проблеми, свързани с разделянето на РЗЕ остават актуални, независимо от провежданите многобройни дългогодишни изследвания, както и от прилаганите в практиката резултати;

2. Изследванията в областта на разделяне на елементите са насочени както към подобряване на познати екстракционни методи, каквито са течно-течната екстракция, така и към екстракционната хроматография. Значителна част от изследваните хроматографски смоли, включително UTEVA(DP[PP]) и DN(TODGA) са сорбционни, повечето получени с насочен синтез за разделяне на три – и четири зарядни

актиноиди. Получените резултати предполагат изследвания с тези смоли за разделяне на РЗ елементи;

3. Коефициентите на разпределение и факторите на разделяне са важни параметри за характеризиране на дадена разделителна процедура.

Струва ми се, че тук трябва да се отбележи, че с течение на времето в резултат на работата с радиоактивни вещества, се получават отпадъци, представляващи нови по състав смеси от редкоземни и нередкоземни елементи, за които трябва да се разработят нови методи за разделяне.

Така се достига целта на настоящата дисертационна работа:

*Гама-спектрометрично изследване на сорбционното поведение на редкоземните и някои нередкоземни елементи и актиноиди в хетерогенни системи от водоразтворими соли на техни радионуклиди и смоли UTEVA(DP[PP]) или DN(TODGA) и установяване на възможностите и условията за екстракционно хроматографско разделяне на РЗЕ и отделянето им от нередкоземни примеси.*

Определени са и задачите, които трябва да бъдат решени в дисертацията за достигане на целта и които според докторанта са:

1. Да се получат радиоактивни изотопи на редкоземни елементи чрез фазотронно облъчване при използване на различни мишени;

2. Да се определят коефициентите на разпределение на РЗЕ върху смолите UTEVA(DP[PP]) и DN(TODGA) в разтвори на различни киселини;

3. Да се приложи екстракционна хроматография за разделяне на някои от получените радионуклиди върху смолите UTEVA(DP[PP]) и DN(TODGA);

4. Да се оцени влиянието на елуирация агент върху разделянето на радионуклидите на РЗЕ в условията на екстракционна хроматография;

5. Да се определят коефициентите на разпределение на нередкоземните елементи и на някои актиноиди, съпътстващи получаването на редкоземните радионуклиди, върху UTEVA(DP[PP]) в разтвори на различни киселини.

Анализът на поставената цел и задачи показва, че е избрана интересна и актуална тема на изследване, която има както теоритична така и практична насоченост.

***В заключение може да се обобщи, че в главата ясно са описани целта и задачите, които трябва да се решат за достигане на поставената цел. Считам, че те са актуални и могат да бъдат обект на сериозно изследване.***

### ***Експериментална част***

В тази глава на 15 стр. са описани използваните материали и вещества, някои особености и свойства на радиоактивните изотопи на РЗЕ, процедурите за получаване на образците подложени на изследване, методите за определяне на коефициентите на разпределение. Основната част на главата е посветена на резултатите получени при използване на хроматографски методи при различни условия.

Трябва да се отбележи, че изследваните системи са значителни на брой, както и използваните процедури. Докато е ясно защо са подбрани използваните реагенти и смоли, то не става ясно как са подбрани изследваните системи: дали това са известни системи, които се получават в резултат на облъчване; дали са системи получени като

резултат на процеси в практиката; дали са системи, с които докторантът е разполагал или причината е друга. Струва ми се този въпрос трябва да намери своя отговор.

**Главата е написана ясно и достатъчно подробно. Показано е, че докторантът е запознат както с методите за получаване, така и с методите за изследване на получените образци.**

### ***Резултати и обсъждане***

В тази глава са представени получените резултати от експериментите описани в предишната глава и тяхното обсъждане. Главата започва с резултатите получени за коефициентите на разпределение на нередкоземните елементи – 15 на брой за системата UTEVA(DP[PP])/киселини, при статични условия. Изследвани са и факторите на разпределение на някои двойки от елементите. Използваните киселини са  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Резултатите са интересни и не будят съмнение. От дисертационния труд не става ясно кои са критериите за избор на изследваните елементи, както и избора на двойките елементи, при определяне на факторите на разделяне.

Втората част от тази глава е посветена на разделянето на нередкоземните елементи, чрез екстракционна хроматография. За основа служат резултатите получени за коефициентите на разпределение и факторите на разделяне при статични условия.

1. Резултатите от динамичното разделяне на Zr, Hf, Th, Ra и Ac с  $\text{HNO}_3$  са в съответствие с данните получени за Kd.

2. Показано е, че е възможно пълното разделяне на Y, Zr и Nb при елуиране с  $\text{HCl}$ .

Следващите страници са посветени на редкоземните елементи Sc, Y, Ce, Eu, Gd, Lu и Ac. И в този случай първо са представени резултатите за коефициентите на разпределение при смолата UTEVA, в присъствието на киселините:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PF}_6$ ,  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ . Определени са факторите на разделяне на двойки от изследваните елементи.

Интересно е следващото изследване, което е посветено на поведението на Th в присъствието на големи количества Nd и Yb. Тази система е интересна от практическа гледна точка. Изводът, до който се достига е, че поведението на торий в присъствието на значителни количества РЗЕ зависи от поведението на РЗЕ.

Следваща стъпка е използване на екстракционната хроматография за изследване на РЗЕ при динамични условия. От коефициентите на разпределение са подбрани като най-подходящи системите UTEVA/ киселините:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ . Определено е поведението на леките и тежки РЗЕ при различни концентрации на киселините. И в този случай се наблюдава съответствие между определените коефициенти на разпределение и задържането на елементите върху смолата.

Подобно на изследванията проведени до сега са проведени изследвания със смолата DN. В този случай са изследвани само РЗЕ. Броят на изследваните елементи е 12, значително по-голям от изследваните РЗЕ с UTEVA, които са 7. Не става ясно защо броя на изследваните РЗЕ с двете смоли не е еднакъв. В този случай използваните киселини са:  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /

CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>. Определени са и факторите на разделяне на определени двойки от изследваните йони. И в този случай следва изследване с помощта на екстракционна хроматография. Изследвани са Ce и Lu, като представители на леките и тежките РЗЕ. При елуиране се използват както чисти така и смеси от киселини, които са приложени към различни смеси от изследваните йони. Получените резултати позволяват да се достигне до изводи за възможното разделяне на тежки и леки РЗЕ, образуването на комплекси, структурните промени в смолата в хода на елуирането. Показано е, че разделянето на РЗЕ зависи от вида на киселините, тяхната концентрация, както и от възможността за образуване на комплекси.

Получените резултати позволяват да се предложи механизъм на извличане на металните йони при екстракционната хроматография. Разгледани са възможните равновесия при различни характеристики и различни съотношения на участниците в процеса. Направени са предположения за механизмите по които протича взаимодействието при различните изследвани системи.

Важен елемент от изследването е възможността за приложение на получените резултати. Тази възможност е илюстрирана чрез прилагане на получените коефициенти на разпределение при почистване на РЗЕ от Hf и Zr. Характерно в случая е предварителното почистване на пробата от Hf и Zr и следващо разделяне на РЗЕ по използвани до сега процедури. Показани са и други възможни приложения на получените резултати.

*Анализът на тази глава показва, че е проведено значително по обем изследване. Получените данни са нови и интересни и разкриват нови възможности за разделяне на смеси съдържащи РЗЕ с различен състав и съотношение на компонентите. И в този случай не става ясно какви са критериите за подбор на различните изследвани смеси.*

### ***Изводи и заключения***

В началото на тази глава са обобщени накратко проведените изследвания и получените резултати:

1. Определени са коефициентите на разпределение на РЗЕ в статична система смола UTEVA/неорганични киселини (HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub>, Cl<sub>3</sub>CCOOH и на значителен брой нередкоземни елементи, които присъстват при получаването на РЗЕ в присъствието на същата смола и киселините: HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Въз основа на получените резултати са определени факторите за разделяне на някои двойки от изследваните елементи.

2. Определени са коефициентите на разпределение на РЗЕ в статична система смола DN/неорганични и органични киселини (HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub>, Cl<sub>3</sub>CCOOH и CH<sub>3</sub>COOH). Въз основа на получените резултати са определени факторите за разделяне на някои двойки от изследваните елементи. Намерено е, че РЗЕ се адсорбират здраво в някои от изследваните случаи, а в други е възможно разделяне на елементите поради разлика в коефициентите на разпределение.

3. Установено е, че двете използвани смоли ( синтезирани и използвани за разделяне на актиноиди) могат да се използват с успех и при разделяне чрез екстракционна хроматография на смеси от нередкоземни елементи, рядкоземни

елементи, както и смеси между нередкоземни и рядкоземни елементи. При това става дума за смеси, които трябва да се разделят в практиката. По този начин могат да се получат както индивидуални РЗЕ, така и определени смеси от тях.

4. Определени са някои условия, при които се протичат характерни промени в смолата DN, като е изказано предположение за причината за този ефект.

5. Въз основа на получените резултати е предложена модификация на метода за разделяне на РЗЕ от Та мишена, чрез въвеждане на смолата UTEVA. Предложения метод позволява да се получат голям брой РЗЕ без примеси на нередкоземни елементи.

6. Предложена е схема за групово отделяне на РЗЕ от Та, W, Hf и Zr при включване на UTEVA към позната схема използваща Dowex-50.

Направеното в тази част обобщение дава много добра представа за проведените изследвания, получените резултати и възможностите за приложението им. Може със сигурност да се предположи, че получените резултати могат да намерят приложение и при други използвани в практиката системи.

Към тази глава са представени и приносите в дисертационния труд според докторанта. За първи път:

1. Са получени някои коефициенти на разпределение с участие на РЗЕ и смолата DN в среда на ниски концентрации на HCl.

2. Са получени фактори на разделяне със смолата UTEVA с високи стойности за системите: Eu-Gd и Hf-Zr

3. Е модифицирана методика за разделяне на РЗЕ с помощта на смолата UTEVA, което позволява работа с опростена апаратура, меки условия и съкращаване етапите на индивидуално пречистване на РЗЕ.

4. Е изследвана възможността за разделяне на торий от големи количества Nd и Yb. Този резултат е важен при отделяне на РЗЕ от отработено ядрено гориво.

***Изводите, заключенията и приносите представени в главата следват напълно от представените резултати и обсъждането им. Обемът им е значителен и определено представляват принос в разделянето на РЗЕ.***

### **Научни публикации и цитирана литература.**

Дисертантът е представил 2 публикации излезли от печат и участие в 11 конференции. Двете публикации са в списания с импакт фактор. В конференциите 5 са участията с устни доклади, а 6 са постери. Четири от конференциите са международни. Поради излизането от печат на публикациите през последните три години не са забелязани цитати в литературата. От представените 13 материала само в 2 кандидатът не е първи автор. Няма самостоятелни публикации, но като се има предвид характера на изследванията това може да се приеме като нормално. Може би докторантът трябва да изясни какви са приносите на съавторите на представените трудове.

***Броят на научните публикации и качеството им отговаря напълно по количество и вид на изискванията на правилника на Химическия и фармацевтичен факултет на СУ „Св. Кл. Охридски“ за присъждане на образователната и научна степен „Доктор“.***

### **Автореферат**

Представеният автореферат отговаря на изискванията и описва точно и ясно съдържанието на научните изследвания в дисертационния труд и приносите на работата. За съжаление в автореферата липсва списък с използваните съкращения, което затруднява работата с него.

### **Лични впечатления**

Нямам лични впечатления от докторанта, освен от представянето му на предварителната защита.

### **Общо впечатление от представената работа и забележки**

Нямам принципни забележки към цялостния представен дисертационен труд. Дисертацията е оформена грижливо. Езикът е достатъчно ясен и точен. Качеството на някои от фигурите не винаги е достатъчно добро.

Както често в подобни случаи са допуснати някои правописни грешки, които ще бъдат представени на автора.

Някои въпроси и забележки, на които дисертантът трябва да отговори са поставени в текста на рецензията. Тяхната цел е по-доброто представяне на проведеното изследване и не засягат същността му.

Оценявам високо постигнатите резултати. Проведените изследвания са значителни по обем, а получените резултати интересни и обогатяват знанията за възможностите за разделяне на РЗЕ.

### **Заклучение**

Общото заключение, което може да се направи е, че е работено в съвременна и в актуална научна област. Получени са значителни по обем и качество опитни резултати. Използвани са съвременни методи на изследване. Получените резултати не будят съмнение. Очертани са възможности за приложение в практиката на някои от получените резултати, което е илюстрирано с примери.

Като цяло може да се заключи, че докторантът Генко Маринов се е оформил като изграден специалист в областта на изследване на възможностите за разделяне на РЗЕ от различни смеси.

Въз основа на казаното до тук, считам, че Генко Маринов Маринов се е справил успешно с поставената му задача. Представеният труд отговаря напълно на всички законови изисквания и изискванията на правилниците за докторска степен по отношение на образователната и научно-изследователската част.

*След защитата на дисертационния труд ще гласувам за присъждането на образователната и научна степен „Доктор” в професионално направление Химически науки (Неорганична химия) на Генко Маринов Маринов*

София, 05.10.2018 г.

Рецензент:

/доц. д-р Стефан Манев/