

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд, представен за получаване на образователната и научна степен „доктор”
по професионално направление 4.2. „Химически науки” (Аналитична химия)
с научни ръководители доц. д-р Огнян Божков и проф. дхн Елисавета Иванова

Автор на дисертационния труд: **Христина Цветкова Цветкова-Василева**
Тема на дисертационния труд: „Изследване на възможностите за извличане,
концентриране и добив на рений от почви и води чрез растителност”

Рецензент: доц. д-р **Албена Кирилова Дечева-Чакърва**
Институт по обща и неорганична химия, БАН
Член на научното жури

Христина Цветкова Цветкова-Василева завършва висшето си образование през 1991 г. в Химическия факултет на СУ „Св. Кл. Охридски”, специалност Неорганична и аналитична химия, с образователната степен Магистър.

От 1992 г. до 2006 г. **Христина Цветкова** работи като химик в лаборатория „Неорганични соли” в Института по обща и неорганична химия към БАН, в групата на проф. Баларев и доц. Стефка Тепавичарова. Работи в областта на изследване на кристализационните процеси във водно-солеви системи и физикохимично охарактеризиране на получаваните двойни соли. Резултатите са обобщени в 2 работи в *J. Solid State Chemistry* и са представени на множество научни форуми у нас и в чужбина. Участва в национални и международни научно-приложни проекти, свързани с разработване на технологии за утилизиране на черноморската луга. Разработва бързи тест-методи за определяне съдържанието на Pb, Bi, Cd и Cu в морска луга във връзка с приложението ѝ в козметиката и физиотерапията.

От 2006 г. **Христина Цветкова** започва работа в лаборатория „Аналитична химия” под ръководството на доц. Огнян Божков в областта на аналитичната химия на рения. Във връзка с разработването на технология за неговия фитодобив от почви и води на рудодобивни и рудопреработвателни райони са проведени изследвания за установяване механизма на натрупване на рений в зелена растителност, намиране на най-подходящи растителни хиперакумулатори на този метал, както и на разработване на ефективни методи за неговото извличане от природни и технологични материали. По тази тематика работи в рамките на един научен проект и един научно-приложен проект. В резултат на изследванията е разработена „Зелена технология за фитодобив на рений”. Разработката е наградена с Диплом и сребърен медал от Съюза на изобретателите в България на Четвъртото национално изложение ИЗОБРЕТЕНИЯ-

ТЕХНОЛОГИИ-ИНОВАЦИИ, ИТИ'2012, София, ноември 2012 г. До този момент **Христина Цветкова** е съавтор на общо 20 научни публикации и има 35 участия в научни форуми. Зачислена е като докторант на самостоятелна подготовка към Института по обща и неорганична химия, БАН, със Заповед РД 09.32/24 февруари 2012 г. Нейни научни ръководители са доц. д-р Огнян Божков и проф. дхн Елисавета Иванова, като експериментите са проведени в Лаборатория "Аналитична химия" при ИОНХ-БАН. Докторантката е положила и успешно издържала с отлични оценки необходимите изпити по своята програма. Отчислена е с право на защита със Заповед РД 09.40/31 март 2015 г.

Ренийт е един от най-редките и скъпи метали в света с уникални физикохимични свойства и широко приложение в съвременните отрасли на промишлеността (авиокосмическата индустрия, електронната техника, органичният синтез и др.) Традиционните източници за производството на рений са молибденовите и медните концентрати, които не удовлетворяват изискванията на пазара, затова се търсят нови източници и ефективни технологии за покриване на този дефицит.

Като алтернативен метод за добив на метали от почви, отпадни води и руди с ниско съдържание на даден метал, през последните години особена популярност добива т. нар. фитодобив. При фитодобив се използва способността на някои растителни видове да извличат металите под тяхната биоусвояема (водоразтворима) форма и да ги натрупват в надземните си части в концентрации по-високи от 1000 g метал/t суха маса. Основно предимство на фитодобива е, че той е евтин, екологично чист и лесен за изпълнение метод, свързан както с добива на метали, така и с очистването и възстановяването на замърсени с токсични метали територии. Растенията, използвани за фитодобив и известни под наименованието хиперакумулятори, са евтина и възобновяема суровина.

Настоящата дисертация има за цел да изследва възможностите за фитодобив на рений от почви и води на рудодобивни райони. Въз основа на поставената цел са формулирани следните конкретни задачи:

- Провеждане на регионални проучвания за разпространението на рений в растителността от районите на българските предприятия за рудодобив и преработка на рений-съдържащи руди и набелязване на най-перспективните места за получаване на рений от растения.

- Намиране на подходящи растителни хиперакумулатори на рений, които да бъдат използвани за неговия фитодобив.

- Изясняване на механизма на натрупване на рений в растенията и разработване на нови ефективни процедури за извличането му от растителност, които да бъдат приложени в аналитичната практика и в рениевия фитодобив.

- Пречистване на получените рений-съдържащи извличащи разтвори с цел получаване на търговската сол амониев перренат.

Дисертационният труд на **Христина Цветкова** е написан на 96 страници, съдържа 12 фигури и 25 таблици. На увода и литературната справка по състоянието на въпроса са посветени 24 страници, след което са формулирани целите и подходите за решаването им в настоящото изследване. На 3 страници са описани използваната апаратура, реактивите, общите процедури за анализ и експерименталните условия. Следват резултатите и дискусията, на които са посветени 56 страници. Литературният обзор обхваща 106 източника, от които повече от половината са след 2000 г.

От **литературния обзор** личи добрата литературна осведоменост на дисертанката по проблема. На базата на литературния преглед и критичния анализ на литературните данни са поставени основната **цел и задачи** на дисертационния труд.

Експериментална част - описаните в дисертацията изследвания са проведени на високо научно ниво, задълбочено и изчерпателно. В процеса на работата по дисертационния труд докторантката е работила на съвременна аналитична апаратура и е овладяла някои инструментални аналитични методи (UV-VIS и ИЧ-спектromетрия, пламъково-атомноабсорбционна спектromетрия), както и техники за пробоподготовка, разделяне и концентриране. Проведена е дългогодишна, огромна по обем експериментална работа. Експериментите са планирани внимателно, на всеки един етап от проведените изследвания. Оценени са всички критични моменти, което гарантира коректност на получените резултати.

Резултати и дискусия – от проведените анализи са получени значителни по обем резултати. В настоящата работа реният се определя количествено с високочувствителния и селективен каталитичен спектrophотометричен метод с N,N-диметилдитиооксамид (ДМДТО). Цялостното изследване изисква значителни познания в различни области – екология, биохимия, ботаника, което е допълнително предимство на дисертационния труд. Обработката, представянето и коментарът на резултатите, получени на всеки етап от тези разностранни изследвания е сериозна задача, с която

дисертантката се е справила много добре. Представена е много добра визуализация на получените резултати. Разработените аналитични методи са подходящи за директно приложение в практиката. Добро впечатление ми прави критичният стил на направените оценки. Тези факти са убедително доказателство за професионалния подход на дисертантката и демонстрация на качествата ѝ като изследовател.

В резултат на проведените регионални проучвания за съдържанието на рений в растителност от районите на най-големите български предприятия за добив и преработка на медни руди докторантката установява, че:

1. Най-големи количества рений се натрупват в растителност с добре развита коренова система и богата зелена листна маса, растяща в райони, където реният присъства в околната среда под формата на биоусвояемите перренатни йони. Генератор на тези йони от една страна са окислителните зони на откритите рудници, а от друга - самите производствени процеси, включващи окислителни операции. Този факт дава възможност да бъдат прогнозираны перспективните за фитодобив на рений територии.

2. Намерено е най-подходящото за фитодобив на рений място - района на цементационната инсталация за добив на оксиден меден концентрат на територията на рудник „Асарел”. В листа от акация, растяща в непосредствена близост до площадката за складиране на концентрата, е намерена $C_{Re} = 1.69 \text{ kg Re/t}$ пепел, която е съпоставима с концентрацията на рений в най-богатите молибденови концентрати (2 kg Re/t) и е с индустриална значимост.

Получените от докторантката резултати от лабораторните експерименти за фитоекстракция на рений от почви и води могат да се обобщят като:

1. Намерени са четири нови растителни хиперакумулатора на рений - лобода, елда, бяла детелина и люцерна. От почви с $C_{Re} = 128 \text{ } \mu\text{g Re/g}$ почва, в пепел от детелина и люцерна се натрупват съответно 22.5% Re и 29.4% Re. За пръв път е постигнато такова концентриране на рений в растителност. Получената пепел е наречена *рениев фитоконцентрат*, чието основно предимство е, че той се получава много лесно и по естествен начин, без използването на каквито и да е химически реагенти.

2. Доказано е, че фитоизвличането на рений с люцерна от изтощени почви на рудни райони е реално осъществимо. При лабораторни условия от почви с $C_{Re} = 5 \text{ } \mu\text{g Re/g}$ почва за 35 дни е постигнато близо 1000-кратно концентриране на Re от почвата в растението. Изчисленията показват, че в този случай при актуална цена на метала от

4500\$ за 1 kg рений от 1 дка люцернови насаждения печалбата за производителя ще бъде около 6200\$.

3. Изследвани са възможностите за директното фитоизвличане на рений от дотирани с рений водни разтвори и от силно кисели индустриални води с водната папрат *Salvinia natans* L. Установено е, че растението натрупва рений по два механизма - сорбционен и метаболитен. И в двата случая повече от 70% от акумулирания рений се натрупва чрез сорбция. Показано е, че изсушената *Salvinia natans* L. е добър сорбент на рений, който след промиване с вода може да се използва многократно в производствената практика.

4. Изяснен е механизмът на натрупване на рений в растителност. Подобно на анионите на хранителните вещества, реният се усвоява под формата на перренатни йони, които не претърпяват химически промени по пътя от корените до листата на растението. С методите на ИЧ спектроскопия и сканиращата електронна микроскопия (SEM) е доказано, че те се акумулират в клетъчния сок на растителните вакуоли. Постепенното натрупване на рения е обяснено с динамиката на физиологичните процеси. За разлика от хранителните йони, които участват в синтеза на органични вещества, ReO_4^- йони не са необходими за растителния метаболизъм.

5. Разработени са две нови аналитични процедури за 100% извличане на рений от растителност, които се базират на деструкцията на клетъчните мембрани на растението и последващо екстрахиране на перренатните йони с вода. В първия случай суровата растителност се замразява с течен азот, а съдържанието на рений във водния извлек се определя с капковия тест с N,N-диметилдитиооксамид (ДМДТО). Процедурата може да се приложи в аналитичната практика като експресен метод за определяне на рений в растителност при полеви условия. Във втория случай реният се извлича директно от изсушената растителна маса след престояването ѝ във вода. Освен за аналитични цели на базата на тази процедура може да се разработи прост, евтин и екологично чист метод за добив на рений от растителност.

6. Разработен е и метод за 100% извличане на рений от цементационен меден концентрат, получен чрез микробиологично излужване на бедни на мед руди. Процедурата включва предварителна термична обработка на концентрата с цел привеждане на рения във водоразтворима форма и екстрахиране на ReO_4^- чрез престояването на концентрата във вода. При тази обработка съдържанието на Cu в концентрата не се променя. Методът може да се приложи в производствената практика.

7. Показано е, че разработените за аналитични цели процедури за извличане на рений от растителност чрез опепеляване и екстракция с етанол и вода са приложими и за технологични цели. Във връзка с получаването на чист амониев перренат рений-извличащите разтвори са пречистени от катионите на основните пепелни елементи чрез сорбцията им върху силнокиселия катионит Dowex 50WX8 с използване на batch метода. Пречистените разтвори съдържат до 94.8% Re и 5.2% примеси.

Върху дисертацията са написани 2 научни труда, публикувани на английски език в специализирани чужди списания с импакт фактор съответно в *Journal of Analytical Chemistry* (импакт фактор $IF_{2010} = 0.65$, със забелязан един цитат) и *Advanced Materials&Processes* (импакт фактор $IF_{2012} = 0.15$, със забелязани три цитата). Други две статии са публикувани в списания без импакт фактор съответно в *Trends in Inorganic Chemistry* (обзорна статия) и в *Environment&We - An International Journal of Science and Technology*. По темата на дисертацията докторантката има още 8 доклада, публикувани в пълен текст в материали от чуждестранни научни конференции (с общо три цитата). Получените резултати са докладвани на множество научни конференции и семинари у нас и в чужбина.

Темата на дисертационния труд е извънредно актуална и е резултат от нарасналата необходимост от провеждането на интердисциплинарни изследвания, съпътстващи този вид проучвания. Те представляват както научен, така и приложен интерес. Приносите на дисертационния труд могат да се охарактеризират като „**Новост за науката**” и „**Обогатяване на съществуващите знания**”.

Нямам никакви забележки към научното и професионално ниво на **Христина Цветкова**, както и към качествата на дисертацията ѝ. Авторефератът правилно отразява основните положения и приноси на дисертационния труд на **Христина Цветкова**.

Познавам докторантката от много години и имам лични впечатления от трудолюбието и качеството на работата ѝ. Разглежда проблемите от всички страни и намира най-подходящото решение. Доказала е умението си да работи в екип и да осигурява достоверни аналитични резултати. Тя е компетентен и прецизен аналитик, който заема достойно място сред колегите си в лаборатория „Аналитична химия” към ИОНХ.

В заключение считам, че е извършено задълбочено научно изследване върху една изключително перспективна тематика, тясно свързана с принципите на т.нар. „зелена химия”. Бих искала само да препоръчам на дисертантката да оформи всички останали резултати от досегашната си работа като публикации и да продължи интересните си изследвания и занапред.

Дисертационният труд на **Христина Цветкова Цветкова-Василева съдържа научни, научно-приложни и приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката** и отговаря на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и на специфичните изисквания на НС на ИОНХ. Това ми дава правото да препоръчам на уважаемите членове на научното жури да гласуват за присъждане на образователната и научна степен „доктор” на **Христина Цветкова Цветкова-Василева**.

Рецензент:

31.03.2016 г.

Доц. д-р Албена Дечева-Чакърва