

## РЕЦЕНЗИЈА

НА ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА ПОД НАСЛОВ „ЕКОЛОШКАТА ЖЕШКА ТОЧКА-ДЕПОНИЈА ЗА ИНДУСТРИСКИ ОТПАД ХИВ-ВЕЛЕС МИНЕРАЛОШКИ, ГЕОХЕМИСКИ И РАДИОХЕМИСКИ ИСТРАЖУВАЊА” НА КАНДИДАТОТ М-Р МИТКО ЈАНЧЕВ НА ФАКУЛТЕТОТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ ПРИ УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” ВО ШТИП

Наставно-научниот совет на докторските студии на Кампус 2 (Природно-математички, биотехнички и техничко-технолошки науки) на ..... седница одржана на ден ,,,” формира Комисија за оценка на докторскиот труд на кандидатот м-р Митко Јанчев под наслов „ЕКОЛОШКАТА ЖЕШКА ТОЧКА -ДЕПОНИЈА ЗА ИНДУСТРИСКИ ОТПАД ХИВ-ВЕЛЕС МИНЕРАЛОШКИ, ГЕОХЕМИСКИ И РАДИОХЕМИСКИ ИСТРАЖУВАЊА”, во состав:

- проф. д-р Соња Лепиткова, претседател,
- проф. д-р Тена Шијакова Иванова, член,
- проф. д-р Горан Тасев, член,
- проф. д-р Трајче Стафилов, екстерен ментор,
- проф. д-р Блажо Боев, ментор.

Комисијата во горенаведениот состав ја разгледа изработената докторска дисертација од кандидатот м-р Митко Јанчев и до Наставно-научниот совет на докторските студии на Кампус 2 го поднесува следниов

## ИЗВЕШТАЈ

Докторската дисертација на кандидатот м-р Митко Јанчев е напишана во сумарен облик од 180 страници и се состои од следниве поглавја: **ВОВЕД, СОСТОЈБА СО ПОЗНАВАЊЕ НА ПРОБЛЕМОТ ЗА РАБОТА И ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРАТА, ЦЕЛИ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО, МЕТОДИ НА ИСТРАЖУВАЧКАТА РАБОТА, РЕЗУЛТАТИ ДИСКУСИЈА, ЗАКЛУЧОК, ЛИТЕРАТУРА, ОБЈАВЕНИ ТРУДОВИ ОД ИСТРАЖУВАЊАТА НА ДОКТОРСКАТА ДИСЕРТАЦИЈА.** Во дисертација се прикажани 20 илустрации (слики), 19 табели, 30 прилози и се цитирани 81 литературна референца. Докторската дисертација е напишана на македонски јазик, со резиме на англиски јазик.

Во поглавјето **Вовед** се прикажани основните податоци за тоа што претставува фосфорниот гипс, во кои технолошки процеси се генерира како отпадна суровина, кои се хемиските реакции во кои се добива фосфорниот гипс и кои се влезните суровини во технологијата за добивање на вештачки ѓубрива и кои се ризиците за животната средина. Во поглавјето **Состојба со познавање на проблемот за работа и преглед на литературата** се прикажани детални информации кои се однесуваат на еколошките предизвици при решавањето на проблемите кои се поврзани со депониите на фосфорен гипс кои постојат во рамките на технологиите за добивање на вештачки ѓубрива во Европа и во светот. Авторот детално ја прикажува литературата која била предмет на обработка при дефинирањето на целите на докторскиот труд.

Во поглавјето **Цели на истражувањето** се дадени целите на докторската дисертација, очекуваните резултати од истражувањата, како и придонесот што ќе го има оваа докторска дисертација врз квалитетот на животната средина во општините Велес, Градско, Неготино и Кавадарци.

Во поглавјето **Методи на научноистражувачката работа** авторот многу детално ги опишува научните методи кои се применети при реализацијата на целите од истражувачките активности во рамките на докторската дисертација, како што се: теренските методи на истражување, оптичките методи на минералозна идентификација, рентгенските методи, методите на електронската микроанализа, гама спектроскопските методи, методите на одредување на застапеноста на радон во животната средина, како и SEM-EDS методите за идентификација на ПМ-10 честичките во амбиенталниот воздух.

Во поглавјето **Резултати и дискусија** и во поглавјето **Заклучок** детално се прикажани добиените резултати и изведените заклучоци и тоа: направените детални испитувања на хемискиот, геохемискиот, минералошкиот и радиохемискиот состав на фосфогипсот од депонијата на ХИВ Велес покажуваат дека станува збор за хемиски, геохемиски, минералошки и радиохемиски релативно униформен материјал. Минералошкиот состав е едноставен и во него доминира гипсот, многу мало присуство на акцесорни минерали (кварц, Ва-сулфат, Sr-сулфат, флуорит, циркон, лискун). Големата застапеност на елементите од групата на ретките земји (REE) во количина која во некои случаи достигнува и 300 ppm укажува на фактот дека овој материјал претставува сериозна суровина со голема застапеност на елементи од групата на ретките земји и дека таа претставува економски интересна суровина. Врз основа на радиолошките испитувања можат да се изведат следниве заклучоци: Производството на ди хидрат, односно „влажен“ метод за производство на фосфорна киселина која потоа се користи за производство на фосфати или други сложени вештачки ѓубрива е придружена со одвојување на големи количества фосфогипс (4-5 тони отпаден фосфогипс се добиваат по тон на фосфор оксид (V)). Поради минерална контаминација и висока содржина на вода, овој фосфогипс е отпаден материјал. Како таков истиот или се испраќа за складирање, или се фрла во река, или на море. Фосфогипсот содржи токсични и радиоактивни компоненти како што се флуориди, ураниум, а неговите радиоактивни распадни производи (главни се  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$  и  $^{210}\text{Po}$ ), се значителни загадувачи на животната средина.

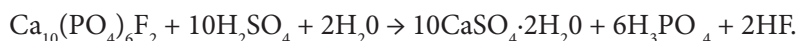
Кога фосфатот повторно се обработува, поголемиот дел од ураниумот преоѓа во производи кои го користат фосфатот како вештачки ѓубрива, троен полифосфат, а некои од овие производи содржат  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{210}\text{Po}$ , кои се формираат при радиоактивно распаѓање на ураниум. Фосфогипсот практично го содржи целиот радиум и другите производи од радиоактивната серија кои биле присутни во фосфатните руди. Околу 85-90% од радиумот и 10% од ураниумот преминуваат во фосфогипсот во текот на производството на фосфорна киселина. Иако содржината на радиумот во фосфогипсот е многу ниска ( $15.7 \cdot 10^{-3}$  мг радиум на тон), таа претставува опасност при користење на фосфогипсот како структурен, градежен материјал.

Нашите истражувања на  $^{40}\text{K}$  and  $^{226}\text{Ra}$  во обичниот гипс и фосфогипс потврдија дека радиоактивноста кај обичниот гипс предизвикана од присуство на  $^{40}\text{K}$  ( $0.016 \pm 0.01$  Bq/g) може да се занемари и дека радиоактивноста предизвикана од присуството на  $^{226}\text{Ra}$  е многу ниска ( $8.5 \pm 2.5$  mBq/g). Во фосфогипсот, овие вредности се одделно помали од 10 mBq/g и  $580 \pm 5$  Bq / kg, односно вредноста добиена за  $^{226}\text{Ra}$  ја надминува максимално дозволената концентрација.

Квалитетот на фосфогипсот е директна последица на основната суровина што се користи за производство на фосфорна киселина, фосфатот. Со промена на оригиналната суровина, може да се влијае на содржината на радионуклиди, бидејќи примарни фосфати од вулканско потекло (како што се фосфатите на полуостровот Кола) содржат 10  $\mu\text{g}$  ураниум по тон, додека секундарните или седиментните фосфати содржат 50-400  $\mu\text{g}$  ураниум по тон. Друг метод е да се оддели радионуклидот од фосфогипсот (соодветни патенти веќе постојат).

Фосфогипсот подготвен на овој начин може да најде примена во повеќе полиња (под надзор на надлежни институции).

Фосфогипсот е отпаден производ при производство на фосфорна киселина со дихидратна метода и е резултат на дејството на сулфурна киселина врз фосфатната руда (фосфат или фосфорит). Во технологијата што се користи за добивање на киселината, се прави одредба за испраќање за складирање:



Фосфогипсот не се смета за радиоактивен отпад, но поради присуството на разни загадувачи во големи количини од кои најважни се тешките метали и  $^{238}\text{U}$  и неговите распадни производи ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ), тој може негативно да влијае врз животната средина.

Радиоактивноста на фосфогипсот е последица на присуството на соединенија на ураниум кај одредени фосфорити (фосфати), чија концентрација може да варира во широк опсег, зависно од природата на суровината (примарни или секундарни фосфати) од 0.010 до 0.400 g/kg фосфатот. Фосфатите од вулканско потекло содржат малку ураниум (има приближно 10  $\mu$ /kg ураниум во фосфатите од полуостровот Кола), но имаат повеќе торииум, додека седиментните фосфати содржат 50-400  $\mu$ /kg ураниум.

Кога фосфатот повторно се обработува, дел од ураниумот преминува во преработените производи. Радиоактивните распадни производи на ураниум како што се  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{210}\text{Po}$  преминуваат во некои од овие како во вештачките ѓубрива, но нивното негативно влијание врз радиоактивната контаминација не е утврдено.

Ако фосфатот се раствора под кисели услови, преминувањето на ураниумот во киселината е пропорционално на ефикасноста на  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Во нормални услови за фосфати во САД, 60-80% од ураниумот преминува во киселина, додека останатите 20-40% се наталожуваат со фосфогипсот.

Ураниумот е присутен во фосфатите во рамнотежа со радиоактивните распадни производи, од кои најважен е  $^{226}\text{Ra}$ . За време на обработката, поголемиот дел од ураниумот поминува во производи кои користат фосфат (вештачки ѓубрива, троен полифосфат, итн.), а радиоактивните распадни производи на ураниум како што се  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{210}\text{Po}$  преминуваат во одредени производи (вештачки ѓубрива). Главниот дел на фосфатот се претвора во фосфорна киселина со методот на дихидрат. Фосфогипсот тогаш го содржи практично целиот радиум и останатите производи од радиоактивната серија на ураниум кои се присутни во фосфатната руда. Ураниумот е присутен во рудата во рамнотежа со радиумот. Содржината на радиумот може да се пресмета со помош на следнава равенка :

$$N_u/t_{1/2U} = N_{\text{Ra}}/t_{1/2\text{Ra}}$$

каде што  $N$  е бројот на атоми кои подлежат на радиоактивно распаѓање,  $t/2$  е полуживотот на радиоактивниот изотоп. Околу 85-90% од радиумот и 10% од ураниумот преминува во фосфогипсот кога фосфорната киселина се произведува. Иако концентрацијата на  $\text{Ra}$  во фосфогипсот е многу ниска, тој претставува опасност за понатамошна употреба. Така, кога се пакуваат во продавница гипсен прав или цемент, може да дојде до атмосферско загадување. Ако фосфогипсот се користи како структурен/градежен материјал или за производство на цемент, тој промовира зголемување во радиоактивноста на медиумот. Особено е опасно ако фосфогипсот се користи за изградба на зграда за домување. Од радиоактивната ураниумска серија може да се види дека радонот е радиоактивен распаден производ на ураниум и радиум. Радон претставува најголема опасност при користење на фосфогипс во индустриско градежништво. Се добива со распаѓање на радиумот и има полуживот од 3-8 дена, се акумулира во атмосферата на затворени простории (особено ако се добро изолирани). Како извор на  $\alpha$  честички, радонот предизвикува значителна штета на живото ткиво кога се вдишува, а производите на радиоактивното распаѓање се депонираат во белите дробови. Линеарна зависност е утврдена помеѓу дејството на радон и болеста со леукоцитоза и рак на бубрезите и кожата.

Од резултатите од анализата на примероци од фосфогипс (од фабриката „ХИВ-Велес“ во Згрополци во околината на градот Велес), спроведени во рамките на испитувањата на оваа докторска дисертација се доаѓа до констатација дека резултатите укажуваат дека во сите примероци беа измерени вкупните алфа и бета активности и дека тие главно потекнуваат од изотопите од низата на  $^{238}\text{U}$ . Специфичните активности на  $^{40}\text{K}$  и изотопите од низата на  $^{232}\text{Th}$  беа под нивото на детекција. Варијациите меѓу вкупните алфа и бета активностите, како и активностите на  $^{238}\text{U}$  во петте примероци се во интервал од 11% до 15% и се пониски во однос на варијациите на  $^{226}\text{R}$  кои се 30%.

Во секој случај, фосфогипсот не спаѓа во категоријата опасни (радиоактивни) отпадни производи кои бараат надзор, но радионуклидите содржани во него мора пред сè да се идентификуваат, а потоа да бидат или отстранети или нивната содржина да се сведе на одредено ниво. Само во овој случај може да се зборува за фосфогипс како материјал кој подоцна може да се користи.

Сегашната работа се однесува на испитување на примероци од фосфогипс извршени со цел да се утврди нивото на присутните радионуклиди. Добиените резултати беа споредени со податоците за природен гипс. Резултатите мора да влијаат на правилниот избор на фосфатот кој се користи во процесот на производство (условот е минимална содржина на радионуклиди), а со тоа се обезбедува користење на фосфогипс како отпад без сериозни проблеми.

*Следниве генерални заклучоци можат да бидат изведени:*

1. Радионуклидите, особено ураниумот и неговите распадни производи преминуваат во фосфогипс од фосфатот којшто е главна суровина за производство на фосфорна киселина. Така, правилниот избор на фосфатот може да врши директно влијание врз квалитетот на фосфогипсот. Радионуклидите и тешките метали кои се присутни во фосфатите можат да ја ограничат и понекогаш да ја исклучат употребата на одредени видови фосфати (на пример, фосфатот од Мароко е забранет во земјите на Европската Унија).
2. Оксидната состојба на ураниумот во фосфатите и методот на обработка на рудата ја одредуваат дистрибуцијата на ураниумот помеѓу киселината и фосфогипсот. Преминувањето на ураниумот во фосфорната киселина е пропорционално со ефикасноста P205 ако фосфатната руда се раствора под кисели услови. За време на конверзијата на фосфат од САД, во кој ураниумот е присутен главно во форма U (IV), користејќи го влажниот метод 60-80% од ураниумот преминува во киселина, а останатите 20-40% преминуваат во фосфогипсот. За фосфатните примероци од Африка, во кои ураниумот е присутен претежно во форма на U (VI), неговиот дел во киселина може да достигне 90%.
3. Добиениот фосфогипс бара прелиминарно прочистување поради присуството на радионуклиди. Мора да се нагласи дека употребата на фосфогипс, особено за производство на структурно-градежни елементи може да се реши само од компетентните служби по прелиминарното следење на неговата содржина на радионуклиди.
4. Поради изразеното влијание на фосфорниот гипс од депонијата Згрополци на поранешната фабрика за вештачки ѓубрива ХИВ-Велес врз животната средина, а преку изразената емисија на гипсна прашина во атмосферата неопходно е да се изврши покривање на депонијата со геотекстил, глина и хумусен материјал.
5. Покривањето на депонијата со водно-изолациски материјали ќе обезбеди и намалено процедување на атмосферските водите низ депонијата и нивно влевање во реката Вардар, а со тоа и до појава на радиолошко влијание врз екосистемот на реката Вардар.

Во поглавјето Објавени трудови од истражувањата на докторската дисертација е прикажан преглед на објавените публикации во референтни научни списанија, конгреси и семинари.

### ЗАКЛУЧОК И ПРЕДЛОГ

Резултатите од истражувањата во рамките на докторската дисертација м-р Митко Јанчев ги прикажува на современ, научно аргументиран и научно образложен начин кој е разбирлив и кој е во корелација со современите научни достигнувања на областа. Резултатите од неговите истражувања се споредливи со други истражувања на слични научни проблеми во светот и како такви имаат голема научна применливост при решавањето на проблемите на отпадниот гипс од индустриите за добивање на вештачки ѓубрива во многу региони во светот. Врз основа на досега изнесеното му предлагаме на Наставно-научниот совет на докторските студии на Кампус 2 (природно-математички, биотехнички и техничко-технолошки науки) да ја прифати позитивната рецензија на докторскиот труд под наслов „ЕКОЛОШКАТА ЖЕШКА ТОЧКА-ДЕПОНИЈА ЗА ИНДУСТРИСКИ ОТПАД ХИВ-ВЕЛЕС МИНЕРАЛОШКИ, ГЕОХЕМИСКИ И РАДИОХЕМИСКИ ИСТРАЖУВАЊА” од кандидатот м-р Митко Јанчев и да одреди датум и да закаже јавна одбрана на докторскиот труд.

### РЕЦЕНЗЕНТСКА КОМИСИЈА

**Проф. д-р Соња Лепиткова**, претседател, с.р.

**Проф. д-р Тена Шијакова-Иванова**, член, с.р.

**Проф. д-р Горан Тасев**, член, с.р.

**Проф. д-р Трајче Стафилов**, екстерен ментор, с.р.

**Проф. д-р Блажо Боев**, ментор, с.р.