**РЕЦЕНЗИЯ**

от **доц. д-р Анатолий Цанков Ангелов**,

МГУ "Св. Иван Рилски", София

относно дисертационен труд за присъждане на ОНС „доктор“ по професионално направление 4.4. "Науки за Земята ", Научна специалност “*Технология за пречистване на води*”

Тема на дисертационния труд:

„**Приложение на пасивни технологии за пречистване на повърхностни руднични води**“

Автор: редовен докторант **маг. инж. Пламен Тодоров Цветков**

Научен ръководител: **проф. д-р Светлана Георгиева Браткова**

Обучаващо звено: **Катедра „Инженерна геоекология“**

**Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски**“

Настоящата рецензия е изготвена в изпълнение на Заповед № Р-РД-15-1 от 10.01.2025 г. на Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски” за назначаване на Научно жури за провеждане на публична защита на дисертация и съответствие с нормативните документи –Закон за развитието на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за неговото прилагане и Правила и процедури за приемане и обучение на докторанти и придобиване на ОНС доктор и доктор на науките в МГУ „Св. Иван Рилски“.

1. **Общо представяне на материалите**

Представеният комплект материали включва следните документи:

– автобиография;

– дипломи за висше образование (бакалавърска и магистърска степен) и приложенията към тях;

– заповед за зачисляване в редовна докторантура;

– удостоверение за проведените и издържани изпити от индивидуалния план;

– дисертационен труд;

– автореферат на български и английски език;

– списък на научните публикации по темата на дисертацията;

– копия на научните публикации по темата на дисертацията;

– списък на участията в научни форуми;

1. **Кратки биографични данни за докторанта**

Маг. инж. Пламен Цветков е завършил ХТМУ през 2012 год, специалност "Инженерна екология и ООС", ОКС бакалавър. През 2013 и 2014 год. придобива ОКС магистър в същия университет по специалностите "Екология и устойчиво развитие" и "Биогорива". През периода си на обучение за ОКС бакалавър и магистър е участвал в научни проекти към НИС на ХТМУ-София, като е автор и на една научна публикация в издание с SJR (Q4). Взел е участие по проект Европейски практики в института по микробиология към БАН и е бил технически сътрудник-стажант в отдела по Опазване на околната среда при Дънди Прешъс Металс - Челопеч.

Oт 2015 год. е зачислен за редовен докторант към катедра "Инженерна геоекология" при МГУ "Св. Иван Рилски". В периода му на обучение за придобиване на образователна и научна степен "Доктор", е участвал в няколко научни форума, както и в състава на един научен проект към ФНИ. Има издадени 3 бр. научни публикации, свързани с темата на дисертационния му труд, една от които е в реферирано издание и към 01.01.2025 има два цитата.

Към днешна дата маг. инж. Пламен Цветков е с придобит 10 годишен трудов стаж в химическата промишленост като инженер-химик. През последните две учебни години е бил и асистент към катедра "Инженерна екология" при ХТМУ-София.

1. **Съвременно състояние на научния проблем и актуалност на дисертационната тема**

Киселите руднични води (КРВ) са сериозен екологичен проблем, както в райони с активна, така и с приключила минно-добивна дейност. Наличието на сулфидни минерали е определящо за продуцирането на киселина вследствие окислението на рудната маса, когато тя се окаже в контакт с въздух и вода. Пасивните системи, като потенциална алтернатива при третирането на замърсени руднични води, са обект на интерес от началото на 80 -те години. Конфигурирани по подходящ начин, те могат да пречистват разнообразни по състав води, като обикновено изискват по-малки капитални и експлоатационни разходи, както и минимална човешка намеса в сравнение с широко прилаганите конвенционални методи. Пасивните системи са специфични биореактори, конструирани така, че да оптимизират протичането на естествените биогеохимични процеси, свързани с отстраняването на замърсителите. Това става чрез утаяването на металите под формата на хидрооксиди, оксиди, сулфиди и карбонати, и чрез подходяща промяна в стойностите на рН и окислително-редукционния потенциал на средата.

Съществуват разнообразни варианти на пасивни системи в зависимост от обема на потока, вида и съдържанието на присъстващите замърсители, топография на района, начина на събиране и разпределение на потоците, и др.

1. **Познаване на проблема**

Обзорът на дисертационния труд е задълбочен и детайлно разглежда отделните аспекти на екологичния проблем и технологиите за неговото решаване, като е обърнато особено внимание на приложението на пасивните системи за третиране на КРВ. Той обхваща 50 страници и съдържа 24 фигури. Подробно са разгледани механизмите на формиране на кисели руднични води, геохимичните, химичните и физичните фактори, оказващи влияние върху процесите на тяхното образуване, ролята на хемолитотрофната микрофлора в окислението на сулфидните минерали. Представена е информация за въздействието на киселите руднични води, арсена, тежките метали и радиоактивните елементи върху околната среда и организма на човека.

Обърнато е внимание на дисимилативната микробна сулфат-редукция, на особеностите на сулфат-редуциращите бактерии като биологични обекти и на технологични подходи и приложение на микробната сулфат-редукция при пречистването на кисели руднични води. Направен е общ преглед на методите за отстраняване на тежки метали от кисели руднични води в условията на активни системи.

В отделна част задълбочено са разгледани пасивните технологии за пречистване на минни дренажни води. Представена е информация за отделните видове съоръжения за неутрализация на киселите руднични води. Подробно са представени особеностите на аеробните влажни зони, водната растителност, обитаваща аеробните мочурища, скалните филтри и механизмите на отстраняване на замърсители в тях. Задълбочено са разгледани съоръженията за анаеробно третиране на води, като анаеробни влажни зони, пасивни биохимични реактори и механизмите на утаяване и формите на задържане на замърсителите в тях.

В дисертацията са цитирани общо 170 литературни източника, от които 157 на английски език и 13 на български език, като 95 (над 55%) от тях са от последните 10 години. Намирам, че докторантът е направил обширна литературна справка по тематиката на дисертационния труд. Цитираните публикации засягат всички аспекти на неговата тематика, целта и задачите, използваните методики, а освен това са използвани адекватно и при обоснованото обсъждане на получените резултати.

1. **Цел и задачи**

Целта на дисертационния труд е кратко и ясно формулирана – да се изследва възможността за пречистване на кисели руднични води, генерирани от реален минен обект, съдържащи тежки метали (Fe2+, Cu2+, Zn2+, Cd2+, Mn2+), металоиди (As5+) и сулфати (SO42-) посредством приложението на пасивни технологии за третиране. От нея произтичат и формулираните задачи, които могат да бъдат групирани в три групи:

- мониторинг – охарактеризиране на обект с потенциал за генериране на кисели руднични води и провеждане на мониторинг по основни физикохимични и химични показатели на минерален отпадък, формирани повърхностни води, подземни води и седименти с цел изясняването на химичните им характеристики и на геохимичните форми на тежките метали и металоиди, в минния отпадък и седиментите,

- изследване на процеса на пасивно/полупасивно пречистване на кисели руднични води от тежки метали и арсен в анаеробни условия посредством конструирана лабораторна инсталация и на влиянието на температурата и контактното време върху ефективността на микробната сулфат-редукция в условията на полупасивно третиране с добавянето на отпадъчни продукти от производството на биоетанол и

- изследване на влиянието на видовия състав на водната растителност върху ефективността на аеробно пасивно пречистване на води, замърсени с манган и на процеса на аеробно пасивно пречистване на изходящи води от анаеробен пасивен биореактор, замърсени с манган и желязо.

1. **Методика на изследването**

В дисертационния труд е използван широк набор от методики, необходими за постигане на поставените задачи. Предоставено е описание на изследвания обект и извършения мониторинг на минерален отпадък, седименти, повърхностни и подземни води. Подробно е описан дизайнът на лабораторната инсталация на анаеробно пасивно/полупасивно третиране на води, замърсени с тежки метали и арсен, и конструктивните особености на инсталациите за изследване влиянието на видовия състав на водната растителност върху ефективността на пречистване на води, замърсени с манган. Изследванията върху аеробно третиране на води, изходящи от анаеробни съоръжения за пасивно третиране са осъществени чрез каскадна аеробна влажна зона, в три от секциите на които се развива водна растителност, а четвъртата е запълнена с природен зеолит.

Много добро впечатление прави широкият кръг от изследователски методи, използвани за решаване на поставените задачи в дисертационния труд. Мониторингът на изследваните параметри включва голям брой физикохимични, химични и микробиологични методи. Определянето на геохимичните форми на металите в седиментите и минния отпадък е извършено чрез последователна екстракционна процедура. За охарактеризиране на формата на задържаните замърсители в органичния субстрат при анаеробно третиране на води са използвани СЕМ анализ и рентгенов дифракционен анализ.

1. **Резултати и обсъждане**

Това е основният раздел на дисертационния труд, който обхваща 51 страници. Представените резултати следват напълно логично поставената цел и формулираните задачи и подзадачи, като са отлично илюстрирани с 43 фигури (графики и снимков материал) и 24 таблици.

Установено е, че генерирането на кисели руднични води на територията на охарактеризирания обект се интензифицира в условията на обилни валежи, като образуваните кисели минни потоци се характеризират с екстремно ниски стойности на рН в диапазона 2.43÷3.53 и значително съдържание на тежки метали (Fe, Al, Cu, Mn, Ni и др.), металоиди (As) и сулфати (SO42-). Мобилизацията на тежки метали и металоиди от изследваното депо за минен отпадък оказва непосредствено влияние върху състоянието на повърхностните и подземните води. По-голямата част от анализираните седименти съдържат по-високи концентрации на As, Cu и Zn в сравнение със съдържанието им в минералните отпадъци, вследствие от протичането на процесите утаяване и съутаяване и извършването на сорбционни реакции. Седиментите се характеризират с по-високо съдържание на тежки метали (с изключение на Mn) и арсен, в обменната, карбонатната, редуцируемата и окисляемата фракции в сравнение с минните отпадъци.

Посредством пасивно анаеробно третиране на кисели минни води е осъществено пречистване на водите от тежки метали и сулфати, като е установено, че с течение на времето ефективността на пречистване намалява, поради естественото изчерпване на органичния материал от субстрата. Предложено е технологично решение на този проблем чрез модифициране на системите и преминаването им към режим на полупасивно третиране с използване на външен източник на въглерод и енергия. Установено е, че при добавянето на лактат към третирания моделен разтвор в условията на полупасивно третиране, се постига увеличаване на скоростта на микробната сулфат-редукция в линейна зависимост. Ефективно отстраняване на йоните на медта, желязото, цинка, кадмия и арсена е осъществено и с използването на центрофугат, който е отпадъчен продукт от производството на биоетанол. В този режим на полупасивно третиране е изследвано влиянието на температурата и контактното време на третираните води с анаеробните съоръжения. Установени са геохимичните форми на тежките метали и арсена и формирането на сулфидни, карбонатни и сложни минерални комплекси в субстрата от съоръжение за анаеробно пасивно третиране чрез провеждане на последователна есктракционна процедура, рентгено-дифракционен (XRD) и SEM/EDS – анализи и промените в химичния състав на използвания твърд органичен субстрат.

В конструираните аеробни пасивни системи тип „Влажна зона“ с водолюбива растителност е постигнато най-висока степен на отстраняване на мангана във варианта с обикновена тръстика. Получени са данни за динамиката на основни физикохимични и химични параметри в четири изследвани температурни диапазона.

Ефективно пречистване на води, изходящи от анаеробни пасивни системи, съдържащи манган и желязо, е постигнато чрез каскадна аеробна пасивна система, състояща се от три секции с водолюбива растителност и четвърта секция с природен зеолит. Установено е, че приложението на зеолит като отделно стъпало за допречистване на водите осигурява висока степен на отстраняване на съдържащите се в тях остатъчни количества манган.

1. **Изводи и приноси в дисертационния труд**

Изводите и приносите са формулирани достатъчно ясно. Те отговарят на обхвата на проведените изследвания и на тяхната значимост в научно-приложен аспект.

* Установени са геохимичните форми и количеството на тежките метали и металоиди (As), съдържащи се в минен отпадък и седимент от реален минен обект чрез фракциониране и използване на процедура на последователна екстракция.
* Доказано е, че генерирането на кисели руднични води оказва въздействие върху химичните характеристики на седиментите от замърсените райони, като съдържанието на тежки метали и арсен в тях би могло да се използва като критерий за оценка на интензивността на процесите на окисляване на сулфидните минерали.
* Разработени са технологични схеми за ефективно анаеробно пасивно третиране на кисели руднични води и отстраняване на съдържащите се в тях тежки метали (Cu, Zn, Fe, Cd), металоиди (As) и сулфати, като е доказана възможността за използването на икономически изгодна и достъпна суровина (центрофугат на отпадъчни продукти от производство на биоетанол) в условията на семипасивно третиране.
* Получени са нови данни за геохимичните форми на тежки метали и арсена и формирането на сулфидни, карбонатни и сложни минерални комплекси в субстрат от съоръжение за анаеробно пасивно третиране чрез провеждане на последователна есктракционна процедура, рентгено-дифракционен (XRD) и SEM/EDS – анализи, като е установена е разликата в химичния състав на органичен субстрат преди и след експлоатация на анаеробен пасивен биореактор.
* Получени са нови данни за възможността за приложението на природен немодифициран зеолит за отстраняване на остатъчни количества на манган в аеробни условия за допречистване на кисели руднични води, чрез инкорпорирането му като самостоятелно звено/стъпало в технологичните схеми за пречистване.
1. **Преценка на публикациите по дисертационния труд**

Основните резултати от дисертационния труд са представени в 3 научни публикации – публикувани в списанията Минно дело и геология, Journal of Mining and Geological Sciences и Journal of Chemical Technology and Metallurgy. Две от статиите са на английски език, а третата на български език. В две от статиите Пламен Цветков е първи автор. Докторантът е участвал в два научни форума. Забелязани са вече и две цитирания на наскоро публикуваната статия в Journal of Chemical Technology and Metallurgyпрез 2024 г. в две публикации в списания с SJR в базите данни Scopus.

1. **Автореферат**

Авторефератът е написан на 57 страници, като точно са отразени основните теми, резултати и достижения на докторантския труд. Представени и обсъдени са най-важните резултати. Авторефератът завършва с изводите, приносите с оригинален и потвърдителен характер, списък с 3-те публикации по темата на дисертацията и участията в научни форуми. Авторефератът съдържа най-важните фигури и резултати и напълно отговаря на утвърдените изисквания и стандарти.

1. **Лично участие на докторанта**

Познавам докторанта от работата му по 3 научно-изследователски проекта свързани в различна степен с дисертационния му труд, в които имаше активно участие. В дисертационния труд е извършен значителния обем експериментална работа, усвоени са различни методи и техники на изследване, обработен е значителен обем от данни, представени са оригинални варианти на резултатите и това ми дава основание да считам че, същите са лично дело на докторанта.

1. **Критични забележки и въпроси**

Критичните бележки и въпроси, които имам са свързани с някои забелязани неточности и печатни грешки в дисертацията, както и с няколко грешки при цитатите в списъка с литературата. Считам, че използването на точно този тип отпадък като органичен субстрат, за процеса на МСР е технологична новост и представлява принос в практиката. Към докторанта имам следните забележки и въпроси:

1. На някои фигури независимо, че в основния текст са посочени препратки в литературата, няма посочен точен литературен източник (фиг. 5, 9, 11, 12, 13 и 16).

2.Семипасивното третиране чрез добавяне на допълнителен органичен субстрат за процеса на МСР, до каква степен е изучено в световната литература и използването на центруфугат получен при производството на биоетанол споменава ли се при други изследвания в публикации на други автори?

3.При изследване влиянието на контактното време, с различни концентрации на лактат към пасивните реактори за МСР, се постигат различни съотношения ХПК/SO4, които се променят динамично. При постигнатия оптимален режим за процеса на МСР, какъв е диапазона на съотношението ХПК/SO4 и съпоставим ли е оптимума от други изследвания?

4.Известно е, че различните видове водна растителност и алгите са инжектори на кислород в аеробните конструирани мочурища. Получените резултати по отношение динамиката на разтворения кислород в аеробната система, съответства ли на данните от други подобни изследвания?

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Разгледаният от мен дисертационен труд на Пламен Цветков на тема „Приложение на пасивни технологии за пречистване на повърхностни руднични води” **съдържа оригинални научни и научно-приложни резултати с принос за науката**. Той напълно отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ. Представените резултати и публикации напълно съответстват на наукометричните изисквания за такъв труд. Дисертационният труд недвусмислено показва, че докторант Пламен Цветков притежава теоретичните познания и професионалните умения на еколог, като демонстрира качества и умения за самостоятелно провеждане на научни изследвания.

**Считам, че поставената цел и задачи са постигнати и давам положителна оценка на дисертационния труд.**

**Всичко това ми дава основание да предложа на уважаемото Научното жури да присъди образователната и научна степен „доктор“ на маг. инж. Пламен Тодоров Цветков, в Област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, Професионално направление: 4.4. Науки за земята, Научна специалност: Технология за пречистване на води.**

**15.02.2025 г. Изготвил: .............................................**

 **доц. д-р Анатолий Ангелов**