

РЕЦЕНЗИЯ

От проф. д-р Екатерина Георгиева Филчева, ИПАЗР „Н. Пушкиров”, на дисертационен труд за присъждане на научна степен „доктор на науките” в област на висше образование 4. „Природни науки, математика и информатика, професионално направление *Химически науки – 4.2.*, научната специалност – „Органична химия”, заповед № РД 09-19/24.01.2020 г.

Автор: доц. д-р инж. Стефан Пенчев Маринов

Тема: *Развитие и приложение на редукционния пиролиз при изследване формите на органичната сяра и състава на органичната маса на изкопаеми твърди горива и биомаса*

1. Предмет на рецензиране

Установено е съответствие на продукцията на доц. д-р инж. Стефан Маринов с изискванията на чл. 26 ал. 2 и 3 от ЗРАСРБ и Правилника за неговото приложение, както и с критериите, представени в приложение към Правилника за Приложение на ЗРАСРБ в ИОХЦФ, БАН за научната степен „доктор на науките” и значително превишаване на минималните изисквания с над 750 точки. (Общо: А, Б, Г, Д, Е =1673 т./Минимум 882 т.).

Приложени са: а. Дисертационен труд; б. Автореферат на български и английски език; в. Списък на научните трудове, включени в дисертационния труд; 26 бр.; г. Разделителни протоколи със съавтори на научните публикации – 5 бр.; д. Доклади от научни конференции, публикувани в пълен текст в материалите на конференциите след преглед от редакционна колегия – 14, е. Списък на конференциите с представени резултати от дисертационния труд -30. Представен е документ за научно ръководство на успешно защитил докторант: Lenia Gonsalvesh-Musakova, с тема „Sulphur and organic sulphur alterations in biodesulphurized low rank coals”, 2012, Hasselt University and Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, BAS. Приложени са и документите: диплома за инженерно образование – 1980 г; диплома за кандидат на науките (доктор) – 1986 г.; диплома за старши научен сътрудник (доцент) – 2001 г., както и за участие в научни проекти: Национални – 5 и Международни: Белгия – 4, Турция – 3, Украйна – 2, както и участие в проект към МААЕ, прилежно подредени във файлове, а договорите и по години.

2. Кратки биографични данни

Доц. д-р инж. Стефан Пенчев Маринов е роден на 12.02.1955 г. През периода 1975-1980 г. се е обучавал във ВХТУ, София, а от 1980 г. до 1985 г. е бил редовен аспирант. Защитил е дисертация през 1986 към ИОХ, БАН г. и същата година е избран за н.с. III ст. към същия институт. През 2001 г. се хабилитира като ст.н.с. II ст. (доцент). Доц. Стефан Маринов има Post Doc Position в Белгия: 1993 г.– 3 м. и 2 пъти е бил поканен учен: 1994-1995 г. - 6 м. и 2000 г. - 2 м. Подготовката като редовен докторант, хабилитацията през 2001 г, посещението и работа в престижни лаборатории, ръководството на национални и международни проекти формира доц. д-р инж. Стефан Маринов като опитен специалист за работа с прецизна техника, възможности за тълкуване на резултати както и добра комуникативност и умения за работа в екип.

3. Актуалност на тематиката и целесъобразност на поставените цели и задачи

В България основните замърсители в зависимост от района са прах, серен диоксид, азотни оксиди, оловни аерозоли, амоняк, фенол, сероводород. Последният е причина за киселинни дъждове, които засягат растенията, металите, разрушават скалите, сградите, паметниците на културата, загиват и част от животните в реките и езерата. Това представлява съществен екологичен проблем при изгаряне на горива, особено на високосернисти въглища. За определяне качествата на твърдите изкопаеми горива е необходима методология и точна детекционна техника за характеризиране на съдържанието на серните съединения и други групи индивидуални органични съединения във въглища и в други твърди природни продукти преди и след десулфуризационни обработки, както и определяне състава на летливите продукти от пиролитична преработка на лигниноцелулозна биомаса. Това е представено ясно във формулираната цел и петте

експериментални задачи в дисертационния труд. Направените изследвания представляват методични приноси, свързани с определяне съдържанието на съединенията на сярата, изводи и приноси с екологичната насоченост. Те са във връзка с поставените цели и дискутирани в ЕС теми и както и „Зелената сделка”, особено актуална, което подчертава и актуалността на дисертационния труд.

4. Познаване на проблема

Много добрата информираност на кандидата се вижда от литературния обзор, направен много критично, което дава представа за личното мнение на автора, както и от използваната литература. Литературният обзор обхваща 14 стр., около 1/10 от дисертационния труд. Цитирани са 205 литературни източника като 45 % от тях са публикувани след 2000 г. Това доказва както актуалността на разработвания проблем, така и много добрата осведоменост на автора за наличие и количествено определяне на сярата в различни форми и отстраняване на органичната сярата от въглища, пиролизни методи, както и прилагане за тази цел на неструктурни, директни инструментални техники.

В този раздел е направен преглед на публикуваните научни резултати, които обхващат постиженията в развитието на методите за определяне на органичната сярата и нейни съединения във въглища и други твърди, нелетливи материали на въглищна основа. В лабораторията по „Химия на твърди горива”, ИОХ-БАН определянето на органичната сярата и нейните функционалности във въглищата се е извършвало чрез т.н. „мокри“ химични методи за анализ. С усъвършенстване на методите, органични серни съединения се определят чрез прилагане на пиролиз. Основните съединения, които количествено са определени чрез GC/MS детекционна техника, са образуваните се летливи серни съединения: H_2S , CO_2S , CH_2S и SO_2 . По-късно за качествено и количествено определяне на серните функционалности е прилаган термокинетичен подход. В последствие се предлага модифицирана версия на редукционния метод - „метод на температурно-програмирана редукция при атмосферно налягане“ (AP-TPR). AP-TPR при наличие на серно специфични детектори, дава възможност да се получи качествена и количествена информация за видовете сярата и серните функционалности в летливи вещества при пиролиз на въглища. По-късно се преминава през различни етапи и се въвежда AP-TPR техника, приложена в комбинация „on-line“ с MS анализатор и оригинално подобрене: GC/MS детекционна система, свързана „off-line“ с AP-TPR техника. Постигат се количествени изследвания за съдържание на серни функционални съединения на молекулно ниво като се използва N_2 или Ag с изходна проба от 10-30 mg.

5. Методика на изследването

Избраната методика на изследване позволява да се постигне поставената цел и петте задачи, които се решават в дисертационния труд.

Използвани са **1. Материали:** **А. Въглищни проби:** Лигнитни въглища „Марица Изток“, „Елхово“, „Катрище“ и „Станянци“, България; „Кайрхан-Бейпазар“-Турция; „Mequinenza“- Испания; Суб-битуминозни въглища „Бобов Дол“, „Пирин“, Нисък и висок ранг въглища „Донецк“ - Донбаски басейн, Украйна. **Б. Въглищни продукти** (литотипи, хуминови киселини) и биомаса; Литотипи от лигнити „Марица Изток“; Хуминови киселини от лигнити „Марица Изток“, „Станянци“ и от леонардит; Хумусодобни продукти от биодесулфуризирани лигнити „Марица Изток; Битови брикети за изгаряне на основа въглища и дървесни стърготини; Проби от отпадна биомаса; От търговската мрежа: Целулоза, Лигнин и Ксилан от дървесина – бреза „Fluka“. **В. Микробни организми:** *Trametes versicolor* (ATCC № 200801), (TV-1), (TV-2), гъбички; *Pleurotus Sajor-Saju*, (PSJ) гъбички; *Phanerochaeta Chrysosporium* (ME446), (PC), гъбички; Смесени култури на микроорганизми (ATCC № 39327), (MC), бактерия; *Sulfolobus Solfataricus* – (ATCC № 35091) (SS) термофилна и ацидофилна бактерия; *Acidithiobacillus ferrooxidans* (A. ferrooxidans) бактерия; *Pseudomonas putida* (PP) бактерия; Чисти култури от микроорганизми от американската микробиална банка ATCC (American Type Culture Collection).

2. Методи и инструментални техники: Приложен и усъвършенстван е метода на редукиционен пиролиз в 25 годишен период с подобрения и усъвършенствания на пиролизния редукиционен метод и съответната AP-TPR техника. Използвана е потенциометрична детекционна система за регистриране и полуколичествено определяне на отделения H_2S от пиролизния реактор при специфични температури за различните серосъдържащи съединения. В подобрението на AP-TPR техниката е използван усъвършенстван AP-TPR реактор. AP-TPR техниката е комбинирана със система за потенциометрична детекция на пиролизния газ. На този етап доц. д-р Маринов се включва в колектив за усъвършенстване на редукиционния AP-TPR метод и прилагане на съответна детекционна техника при изучаване на серните органични функционалности във въглища. Следващият етап при AP-TPR-MS пиролизния реактор е свързване "on-line", при което се избягва пиролизните газове да кондензират до постъпването им в маспектрометъра. AP-TPR-GC/MS "off-line" е с включена мощна GC/MS аналитична детекционна система. AP-TPR пиролизаторът е свързан "off-line" с GC/MS апаратура за анализ на отделените пиролизни газове. Новото е, че отделените от TPR реактора пиролизни газове преминават през тубички, напълнени с абсорбент „Tenax” които се охлаждат в лед. Тубичките се сменят през температурни интервали от 50 °C в областта от 250 °C до 950 °C, в зависимост от изследваната проба. Абсорбиралите газове се насочват за анализ като термично се десорбират, т.н. TD-GC/MS. Този подход на изследване с AP-TPR техника дава възможност да се изследват множество серосъдържащи съединения на молекулно ниво и при замяната на H_2 поток с инертен газ твърди и нелетливи при стандартни условия материали, съдържащи органични вещества, също на молекулно ниво. Проведени са директни изследвания на серосъдържащите съединения чрез XPS анализи. Диференциално термогравиметричен (TGA) и диференциално термичен (DTA) анализи са проведени за характеристика на въглищни проби, настъпили в резултат на приложени химични и микробиални десулфуризационни обработки.

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Дисертационен труд е написан на 172 стр, от които 142 стр. текст с 25 таблици и 42 фигури, изводи и приноси, всички списъци, описани в т. 1, и Приложение 1 с таблици на летливи продукти от пиролиза на целулоза, ксилан и лигнин в три температурни области: 250-600 °C, 600-800 °C, 800-900 °C.

Дисертационният труд е изграден, както следва:

Увод – кратък, стегнат, въвеждащ в тематиката на изследването.

I. Литературен обзор - **Критично поднесенят литературен обзор дава представа за личното мнение на дисертанта.**

II. Цел и задачи – Основната цел за прилагане подхода на редукиционен пиролиз в неговото развитие и в комбинация със съвременни детекционни аналитични техники, да се проследят качествено и количествено наличните и претърпелите промени органични серни функционалности и други групи индивидуални органични съединения във въглища и в други твърди природни продукти е убедително решен чрез изпълнение на 5 задачи.

III. Материали, методи и инструментални техники – подробно са представени в т. 5.

IV. Резултати и дискусия

IV.1. Десулфуризационни обработки и изследване чрез редукиционен пиролиз на органични серосъдържащи съединения и органичната маса на въглища. Представени са както неизяснени въпроси, така и търсене и прилагане на ефективна методика за качествено и количествено определяне на промените с органичната сяра на изходни и десулфуризирани въглища при различните обекти на изследване.

IV.1.1. Десулфуризационни обработки и редукиционен пиролиз при изследване на лигнитни въглища „Марица Изток“ като се прилагат шест десулфуризационни обработки. Установено е, че селективната десулфуризация може да бъде успешно проследена с редукиционни AP-TPR анализи. Полученият продукт, след обработка с алкално стапяне, е

почти напълно десулфуризиран като са отстранени органичната и неорганична сяра, а калоричната му стойност на въглищата е значително по-висока.

IV. 1. 2. Десулфуризационни обработки при изследване на нисък и висок ранг въглища, „Донецк” – Донбаски басейн, Украйна. Проведена е термохимична обработка в поток на водна пара и редукиционна обработка с алкални метали. Изследвани са двойки въглищни проби от различен генетичен тип (редуцирани и ниско редуцирани) на въглища нисък и висок ранг от Донбаския басейн с различно съдържание на сяра. Установено е, че при пиролиз с водна пара взаимодействията между серни групи във въглищата и водната пара се увеличават тиолните групи, което е указание за разкъсване на сулфидни и дисулфидни връзки; При термохимичната обработка в поток на водна пара неорганичната сяра се отстранява почти изцяло, докато при редукиционната десулфуризация се разрушава мостова сяра и серни хетероцикли от тиофенов тип.

IV. 1. 3. Десулфуризационни обработки и редукиционен пиролиз при изследване на въглища нисък ранг от „Елхово“ и „Катрище“, България. Посредством AP-TPR и XPS анализи пълно се отстранява нетиофенова сяра при воднопаровия пиролиз. AP-TPR с потенциометрична детекция и AP-TPR-MS “on-line” профили показват, че въглища „Елхово“ съдържат повече алифатни серни съединения, а от „Катрище“ са набогатени с повече сложни тиофенови структури.

IV. 1. 4. Изследване чрез редукиционен пиролиз на органични серни функционалности на деминерализирани нисък ранг въглища „Елхово“, България. Установено е, че основните структурни единици във въглища нисък ранг са ароматни съединения с два пръстена и висока степен на заместване, и близо 58% от органичната сяра е представена от тиофенови структури. Високото съдържание на дисулфиди в лигнитите „Елхово“ се дължи на основни алифатни серни видове от структурни елементи на органичното въглищно вещество.

IV. 1. 5. Десулфуризационни обработки и редукиционен пиролиз при изследване на лигнитите “Mequinenza”, Испания. При изследване на деминерализирани лигнитите посредством “off-line” AP-TPR-GC/MS техника се доказват различни форми на органични серни съединения. При температури над 450°C е регистрирано преобладаване на бензо[б]тиофен и негови алкилирани хомолози. В най-голямо изобилие присъстват алкилираните тиофени. Доказва се, че редукиционният пиролиз с AP-TPR/ТРО-MS “on-line” и AP-TPR-GC/MS “off-line” техники представлява добър подход за определяне на серни функционалности в органичната маса на въглища, както и за получаване на достоверна информация за органичните форми на сярата в различни геоложки обекти.

IV. 2. Изучаване чрез редукиционен пиролиз на органични серни функционалности и органичната маса на литотипи от лигнитите „Марица Изток“. Установено е, че при комбинацията от различни AP-TPR техники се достига до информация за присъствие на различни серни групи в литотипи от лигнитите. Трябва да се отбележи, че с прилагане на AP-TPR-GC/MS "off-line" аналитично изследване се изясняват въпросите за органичните форми на сярата във въглища от нисък ранг, както се допълва информацията за спецификацията на сярата в твърди органични серосъдържащи материали.

IV. 3. Изследване чрез редукиционен пиролиз на органични серни функционалности и органичната маса на брикети за бита представлява важен от екологична гледна точка въпрос. При изгарянето на въглища в малки индустриални инсталации, както и в домашни печки без ефективни филтри води до замърсяване на околната среда и до здравословни проблеми. Това може да се избегне чрез използване на подходи за намаляване на високо им серно и пепелно съдържание и превръщане във висококачествено твърдо гориво. Установено е, че при брикети от биомаса съдържанието на диалкил сулфиди и алифатни тиоли е ниско. Брикетите от битуминозни/суб-битуминозни въглища се характеризират с по-сложни тиофенови структури, но при тях не са регистрирани окислени серни съединения. Органичните серни съединения при анализи на брикети за бита са непроменени органични молекули, отделяни в атмосферата. Част от тях се проследяват по мониторингови програми на Европейското законодателство. С използване на AP-TPR с MS

и GC/MS детектори се постига количествено определяне на всички органични видове съединения, присъстващи в емисии от изгаряне на брикети в домашни условия.

IV. 4. Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на биодесулфуризирани въглища посредством редукиционен пиролиз

IV. 4.1. Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на биодесулфуризирани местни и чужди високосернисти въглища посредством редукиционен пиролиз. Биодесулфуризацията на въглища със селектирани гъбични препарати и смесени бактериални култури осигурява понижени до 24% на органичните серни съединения и до 79% - за неорганичната сяра. AP-TPR "off-line" GC/MS доказва, че при биодесулфуризация на въглища сложни серни съединения се превръщат в сулфони и сулфоксиди.

IV. 4.2. Процедура за директно определяне на елементна сяра във въглища. За определянето на органичната сяра (So) във въглища няма аналитичен метод и тя се изчислява по разлика от стойностите за обща сяра (St) и неорганична сяра (Sp + Ss + Sel). В дисертационния труд се предлага процедура за определяне на Sel във въглища, при което се получават директни данни.

IV. 4.3. Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на биодесулфуризирани технологични проби от местни високосернисти въглища посредством редукиционен пиролиз. Изследвани са проби от лигнитите „Марица Изток“, мина „Трояново-Север“, и суб-битуминозни въглища от находище „Бобов Дол“ с високо съдържание на сяра. Използвани са микроорганизми от вида *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Pseudomonas putida*. Установено е, че съдържанието на сулфиди намалява. С редукиционният пиролиз с AP-TPR техника, режими "online" и "off-line" с MS и GC/MS детекционни техники се определят органични серосъдържащи съединения в твърди битумни остатъци. Установено е, че *A. Ferrooxidans* - F3 бактерия значително понижава пиритната сяра, а *Ps.putida* - B2 бактерия въздейства на пиритната сяра.

IV. 4.4. Изследване посредством редукиционен пиролиз на органични серни функционалности и органичната маса на високосернисти лигнитни въглища, обработени с една комбинирана химична/микробиална десулфуризация. Чрез прилагане на химични и микробиални десулфуризационни обработки върху лигнитни въглища се постига десулфуризация от 71%, пиритна десулфуризация 90.6% и органична десулфуризация - 49.4%. При използване на AP-TPR "on-line" MS техника е направена качествена спецификация на широк набор от серни и смесени C-O съединения и е установено понижени в съдържанието на тиоли във всички проби.

IV. 4.5. Изследване влиянието на микробиалните обработки върху горивните показатели на биодесулфуризирани въглища. За биотретирани проби са установени по-добри показатели за запалване, незначително намаляване на калоричната стойност. Понижаването на температурата на самозапалване (Tsh) увеличава риска от спонтанно неуправляемо изгаряне („Марица Изток“ – В). Независимо от споменатите недостатъци, като сериозно предимство на биодесулфуризация е намалението на серни емисии.

IV. 4.6. Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на хумусоподобни продукти от биодесулфуризация на лигнитни въглища „Марица Изток“. Качествено и количествено са определени промените с органичната сяра в лигнитни въглища „Марица Изток“ след микробиално третиране с микроорганизми *Pseudomonas putida* и AP-TPR техника, съчетана "on-line" с MS и "off-line" с TD-GC/MS анализи. Установено е, че алифатната и ароматната сяра са засегнати от проведените обработки, част от органичната сяра се трансформира във водноразтворимо състояние, което е силно летливо при приложените AP-TPR условия. Хумусоподобният страничен продукт (HL) наподобява хуминови киселини ("humic acids" HA). Направено е сравнение с HA, изолирани от същата въглищната проба.

IV. 5. Изследване на органичната маса на хуминови киселини (ХК) от български лигнитите и от турски леонардит посредством редукиционен пиролиз. При пиролитично изследване на ХК е приложена GC-MS детекционна техника, свързана "on-line" с AP-TPR

инсталация и за първи път AP-TPR техника е приложена за изучаване на органичната сяра в ХК. По-късно е приложена AP-TPR с TD-GC/MS "off-line" за качествено/количествено определяне на органичните съединения. Изследвани са лигнитни ХК „Марица Изток“ и „Станянци“. Установено, че в пиролизатите на ХК преобладават ароматни структури, ниско съдържание на въглеродороди, присъствие на N- и S- хетероатомсъдържащи съединения. ХК „Марица Изток“ са с по-високо съдържание на фенолни структури в сравнение с ХК „Станянци“. Доказано е, че в ХК присъстват въглехидрати, което е по-характерно за ХК „Станянци“. Тези ХК са изградени от структурни единици с 1-2 ароматни кондензирани или съчетани пръстена с високо съдържание на (N и S) съединения - важно за въздействие върху околната среда при прилагане на препарати, произведени на тяхна основа. ХК са сравнени с пиролитични изследвания на хумовитренови (ХВ) литотипи от същите лигнити - „Марица Изток“ и ХК от турски леонардит. Приложен е редукиционен пиролиз с AP-TPR „off-line“ с TD-GC/MS детекционна апаратура, което осигурява качествена и количествена информация на молекулно ниво за неекстрахируемата част на органичното вещество на ХК. Алкил ароматните съединения са продукти на хумификацията на първични растителни материали и микробни метаболити, които формират конструкциите на ХК. Линейните въглеродороди nC_6 - nC_{14} , в т. ч. двойки *n*-алкени и *n*-алкани, имат количествено присъствие в ХК. Алкилирани нафталини са определени само във високотемпературната област 550°C - 950°C, а PACs с по-висока степен на кондензираност не са регистрирани. С нарастване на пиролизната температура при редукиционния анализ, алкилираните ароматни съединения постепенно се заместват от фенолни структури, регистрирани са фурани и бензофурани. Доказаните серни съединения са линейни и алифатни полисулфиди (диметил дисулфид и диметил трисулфид) и циклични серни съединения (тиофени и бензотиофени). Редукиционният пиролиз с AP-TPR "off-line" TD-GC/MS техника може да се прилага за характеризиране и сравняване на молекулно ниво цялата гама от органични функционалности в състава на летливите вещества на хуминови киселини от различен произход в т.ч. от изкопаеми твърди горива, почви, торф, седименти и др.

IV. 6. Пиролитично изследване на органичната маса на лигнити „Станянци“. Чрез прилагане на AP-TPR "off-line" TD-GC/MS инструментална техника се определят серните съединения във въглища и индивидуалните химични съединения на молекулно ниво в проба 40 mg от лигнитни въглища „Станянци“.

IV. 7. Изследване посредством редукиционен пиролиз на органичното вещество в продукти от излугване на лигнити „Марица Изток“ и „Станянци“. Въглищата не са канцерогенни и мутагенни, но водоразтворимите органични вещества от лигнитите имат значително изразена мутагенност. Твърди се, че поемане с питейната вода на ниски концентрации от органични съединения излужени от лигнити е една от вероятните причини за т.н. болест „Балканска Ендемична Нефропатия“ (BEN). Изследваните на докторанта показват, че за момента количествата на определените съединения с канцерогенно/мутагенно действие не представляват сериозен токсичен риск за околната среда, но концентрациите на N-съдържащите съединения в лихатите от лигнити „Станянци“ трябва да се наблюдават.

IV. 8. Пиролитични изследвания на отпадна растителна и на моделна лигниноцелулозна биомаса. Поради ограниченост на световните запаси от качествени и нискоемисионни изкопаеми твърди горива се определя интереса на учените в търсене и използване на алтернативни източници на енергия и горива. Такъв източник на енергия е биомасата, която не замърсява околната среда и затова се счита за източник на екологична чиста или „зелена“ енергия. Чрез AP-TPR "off-line" с TD-GC/MS са изучени некондензируеми летливи съединения (VOCs) в т.ч. и PAHs, в пиролизатите на трите основни компонента на лигниноцелулозната биомаса. Определените количества на летливи продукти за целулоза и ксилан са сравними, а за лигнин са значително по-ниски; PAHs присъстват в малки количества в некондензируемите VOCs в пиролизния газ. Те

трябва да бъдат проследявани при индустриалните пиролизни процеси, тъй като образуваните PAHs могат да създадат сериозни проблеми за замърсяване на околната среда и здравето на хората. В температурна област 250-600 °C не са регистрирани забележими количества от PAHs, което е важно за производството на биодизел.

Характерно за дисертационния труд е последователното разглеждане на метода на пиролиз в неговото развитие и усъвършенстване чрез прилагане на различна детекционна техника в атмосферата на различни газове и постигане на качествени и количествени резултати на молекулно ниво, прилагани при различните материали на изследване и райони на пробовземане. Всеки раздел завършва с кратко заключение на установеното, което оценявам като много положителна и реализирана в разработката идея.

7. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Изводите и приносите са формулирани кратко и ясно. От екологична значимост са: извод 10 (може да се стигне до вкисляване на средата, което е труден за овладяване проблем), както и текста от Глава IV. стр. 117 (за изследване с редукиционен пиролиз продуктите от излугване на лигнитите от Марица Изток и Станянци).

Отбелязвам извод 4 - с фундаментално значение, а извод 5 фундаментален, но и с приложен характер. Изводи 7 и 8 – с приложен характер. Новост е установеното наличие на PAHs в пиролизните газове от изследваните лихати от български лигнитни въглища - извод 11. Извод 12, свързан с установяване на азотсъдържащи съединения в продуктите от излугване на български лигнитите от Маришкия и Софийския басейн при продължително въздействие върху организмите могат да доведат до канцерогенно/мутагенно действие и е важен за опазване на човешкото здраве. Извод 13 - с екологично значение, за първи път са определени PAHs в пиролизната фракция от 600-900 °C в некондензируеми летливи съединения от пиролиза на основните компоненти - целулоза, ксилан и лигнин. Извод 14 има приложен характер и е свързан с производство на биодизел.

Приемам формулираните приноси в направление I, съдържащи нова и оригинална за науката информация; Приноси с потвърдителен характер (направление II) - Получените резултати са с екологична значимост, тъй като е установено присъствие на N-, S- и O-хетероатомсъдържащи съединения, които могат да попаднат в подпочвените води в районите на изследваните въглищни басейни; Формулирани са два приноса с методичен характер (направление III), които приемам за важни и трябва да заемат челно място!; С ясно приложен характер са приносите от направление IV: IV. 1 е описан и в извод 4, свързан с производство на биодизел; IV. 2 ясно подчертава, че приложените обработки не оказват влияние на калоричните показатели на изходните въглища.

Представените изводи и приноси, които с новостите и оригиналността за науката освен фундаментален и методичен характер имат приложение в практиката и заслужават висока оценка.

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Общият брой публикации е обобщен в две направления, написани на английски език.

I. Научни трудове, публикувани в научни списания –26 бр. (Q1 – 14; Q2 – 4; Q3 – 2; Q4 – 3, в не реферирани издания - 3 бр.). **Общ IF 41.99**

II Доклади от научни конференции, публикувани в пълен текст в материалите на конференциите след преглед от редакционна колегия – 14 бр., от които международни научни конференции в чужбина 12 броя; статии в национални списания – 1 брой; доклади в трудове на международни научни конференции в България – 2 броя.

По брой на съавторите: самостоятелни – 1 брой (№ 23); с трима и повече съавтори –39; първи автор на 16 публикации и втори автор на 13 публикации. Приложени са разделителни протоколи 5 бр., които удостоверяват личното участие на доц. д-р инж. Стефан Маринов в разработването на приложените публикации.

Списък на забелязаните цитати, свързани с материала по дисертационния труд са 328 цитата на 20 разработки: № 3 – Q1 (първи автор)– 35 цитирания, № 5 (втори автор) – 136 цитирания, № 11 - Q1 (втори автор) –27 цитирания; № 16 - Q1 (първи автор)– 38 цитирания.

9. Лично участие на автора

Считам че написването на дисертационния труд, формиране на изводите и приносната част, което личи и от публикуваните разработки в реномирани, с висок IF, списания е лично дело на докторанта. Те представляват части от дисертационния труд, който е оформен много добре, илюстриран с таблици и фигури. Всеки раздел завършва с обобщение и заключение, особено важно и по мое мнение много положително при обобщаване на голям по обем експериментален материал. Въпреки че материалите са в съавторство, водещата роля на доц. Маринов е видима.

10. Автореферат

Авторефератът на български и английски език вярно, точно и пълно отразява материалите от дисертационния труд. Той съдържа основните резултати от голямата по обем експериментална работа, изводи и приноси, както и всички списъци, приложени в дисертационния труд като са спазени изискванията на правилника на ИОХЦФ-БАН.

11. Критични забележки и препоръки

А. Авторът прави заключение, че бактериалната култура *Sulfolobus Solfataricus* е добър биодесулфуризационен агент по отношение на елементната сяра и се препоръчва при бъдещи биотехнологични изследвания. Правилно, че се въздържа да препоръча *Acidithiobacillus Ferrooxidans* (*A. Ferrooxidans*), бактерия, която може да създаде допълнителни екологични проблеми при използване в земеделието. **Б.** Подобно на известният патент за полезен модел №2981/24.04.2018 “Растителен биостимулатор“ при обработка на леонардит с *Pseudomonas putida* се получават много добри резултати, както и при тези експерименти. **В.** На стр. 32, в Методичната част при получаване на хуминови киселини, те се подлагат на сушене при 105°C. Считам, че температура 40-60°C, мах 80°C, както се препоръчва от Кононова, Орлов, Пономарева и Плотникова би било добре да се спазва, тъй като могат да настъпят някои изменения в ХК. **Г.** Стр. 106, 124 торфове, вместо торф. **Д.** В литературата се установява смесване на литературните източници на латиница и кирилица. **Е.** Липса или излишни интервали на някои места.

Отбелязаните бележки не намаляват стойността на представеният за рецензиране труд и могат да се приемат по-скоро като препоръки.

12. Лични впечатления

Познавам доц. д-р инж. Стефан Маринов от над 20 г. Имам отлични впечатления от научните разработки, с които е участвал в конференциите на Българското Дружество по Хумусни Вещества (БДХВ) 2003, 2011, 2016 г. и в Световната конференция на Международното Дружество по Хумусни Вещества (IHSS), чиито домакин беше БДХВ през 2018 г., както и от съвместната разработка, представена на конференцията в Кудова-Вроцлав, Полша, 2017 г. със задълбочените изследвания и интерпретация на получените резултати.

13. Препоръки за бъдещо използване на дисертационните приноси и резултати

Получените резултати, формулираните изводи и приноси имат голямо значение за използване на пиролиз при ралични материали. В тази връзка в бъдеще могат да се изследват и други материали, напр. въглища от други басейни в страната и чужбина. Би могло да се изследват и ХК от почви и торф в сътрудничество с ИПАЗР „Н. Пушкиров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработеният дисертационен труд, написан стегнато, авторефератът, отразяващ основните глави на дисертационния труд с **научни, научно-приложни приноси и изводи**, и приложените публикации, публикувани в престижни списания с висок импакт фактор, както и материалите от участия в конференции с представени части от дисертационния труд имат оригинален принос в науката. Спазени са критериите, съгласно изискванията на ИОХЦФ-БАН, които значително надхвърлят минималните изисквания за брой статии в реномирани списания, ръководство на докторант, ръководство на национални и

международни проекти доц. д-р инж. Стефан Маринов напълно отговаря на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за неговото приложение, както и Правилника за приложение на ЗРАСРБ в ИОХЦФ-БАН. Дисертационният труд показва, че кандидатът *доц.* д-р инж. Стефан Пенчев Маринов **притежава** задълбочени теоретични познания по научна специалност органична химия, **демонстрира** качества и умения за провеждане на изследвания с получаване на оригинални и значими научни, и приложни приноси. Темата на дисертационния труд е актуална, свързана е със съвременни екологични изисквания.

Във връзка с гореизложеното, напълно убедено давам своята **положителна оценка** за проведеното изследване, представено от рецензираните по-горе дисертационен труд, автореферат, резултати и приноси, и **предлагам на почитаемото научно жури да присъди научната степен „доктор на науките”** на *доц.* д-р инж. Стефан Пенчев Маринов в областна висше образование: 4. „Природни науки, математика и информатика, професионално направление *химически науки – 4.2.*, научната специалност – „Органична химия”.

07.03.2020 г.

Рецензент:
(Проф. д-р Екатерина Филчева)