



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО ОРГАНИЧНА ХИМИЯ С ЦЕНТЪР ПО  
ФИТОХИМИЯ  
Лаборатория „Химия на твърдите горива“



**доц. д-р инж. СТЕФАН ПЕНЧЕВ МАРИНОВ**

**РАЗВИТИЕ И ПРИЛОЖЕНИЕ НА РЕДУКЦИОННИЯ  
ПИРОЛИЗ ПРИ ИЗСЛЕДВАНЕ ФОРМИТЕ НА  
ОРГАНИЧНАТА СЯРА И СЪСТАВА НА  
ОРГАНИЧНАТА МАСА НА ИЗКОПАЕМИ ТВЪРДИ  
ГОРИВА И БИОМАСА**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**за присъждане на научната степен „Доктор на науките“**

Професионално направление 4.2. Химически науки, научна  
специалност „Органична химия“

СОФИЯ, 2019

Дисертационният труд е обобщение на 40 научни публикации и съдържа 41 фигури, 25 таблици, 1 приложение и 205 литературни източника. Резултатите са докладвани на 30 научни конференции у нас и в чужбина.

Включените в дисертацията резултати са получени при изпълнение на научно-изследователски проекти, финансирани по Договори X-1110/01 и ВУ-ЕЕС-304/07 от **ФНИ** към МОН; **Белгия, FWO** VS03N/2003; VS.126.05N/2005; VS.018.09N/2009; VS.033.10N/2010; **Турция** (TBAG-U/130(1047386)–2005-2007; TBAG-U– 2009-2011; **Украйна**, ИОХЦФ/НАНУ,ДонНТУ –2007-2011; 2013-2017;

Дисертационният труд е обсъден и предложен за защита на заседание на Колоквиума по „Функционални материали, компютърно моделиране и технологии“ при Институт по Органична Химия с Център по Фитохимия – БАН (протокол № от ).

Научно Жури:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.
- 6.
- 7.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на.....2020 г. от.....ч. в Институт по Органична Химия с Център по Фитохимия – БАН, ул. „Акад. Георги Бончев“, бл. 9 , зала 111.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОХЦФ-БАН, ул. „Акад. Георги Бончев“, бл. 9, ст. 206.

## БЛАГОДАРНОСТИ:

Сърдечно благодаря на **проф. д-р Мая Стефанова** за цялостната подкрепа и полезните съвети, които получавах в изследователския и творческия път на научното си развитие.

Благодарност изказвам на **проф. Ян Иперман** и **проф. Роберт Карлеер** от Университета на Хаселт в Белгия за предоставената ми възможност да специализирам в техните лаборатории и за дългогодишната съвместна работа с научната им група по темите включени в дисертационния труд.

Благодарност към моята докторантка **гл.асистент д-р Ления Гонсалвеш** за акуратността и прецизността в съвместната ни работа върху част от представените резултати.

Благодарност към **проф. Юда Юрум** и неговата научна група от "Сабанци Университет" - Турция за съвместната ни работа в рамките на проектното ни сътрудничество.

Благодарност към **проф. Людмила Бутузова** и нейния научен екип от НАНУ ДонНТУ-Украйна, **доц. Петьо Гаджанов** от ТУ-София и **проф. Венета Грудева** от СУ „Св.Кл.Охридски“ за съвместната ни работа по съизпълнителски проекти.

Изказвам благодарност към всички мои колеги от ИОХ с ЦФ, които ме насърчиха и окуражиха да напиша този дисертационен труд.

Включените в дисертационния труд резултати са постигнати с финансовата подкрепа на проектите X-1110/01 , ВУ-ЕЕС-304/0 и др., финансирани от Фонда за научни изследвания към МОН.

Много важно значение за изследователската ми работа бе и финансовата подкрепа на BAS-FWO и BAS-TUBITAC за международните проекти по линия на ЕБР.

Благодаря на съпругата си, пианистката **проф. д-р Даниела Андонова**, за безусловната подкрепа, обичта и доверието към мен.

Посвещавам този Дисертационен труд на моите родители.

## С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

<b>УВОД</b>	<b>...6</b>
<b>ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ</b>	<b>...6</b>
<b>РАЗДЕЛ I. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР</b>	<b>...8</b>
<b>РАЗДЕЛ II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ</b>	<b>...11</b>
<b>РАЗДЕЛ III. МАТЕРИАЛИ, МЕТОДИ И ИНСТРУМЕНТАЛНИ ТЕХНИКИ</b>	<b>...12</b>
<b>III. 1. ИЗПОЛЗВАНИ МАТЕРИАЛИ</b>	<b>...12</b>
<b>III. 2. МЕТОДИ И ИНСТРУМЕНТАЛНИ ТЕХНИКИ</b>	<b>...12</b>
<b>РАЗДЕЛ IV. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ</b>	<b>...15</b>
<b>IV. ГЛАВА 1. Десулфуризационни обработки и изследване чрез редукционен пиролиз на органични серосъдържащи съединения и органичната маса на въглища</b>	<b>...15</b>
<b>IV.1.1. Десулфуризационни обработки и редукционен пиролиз при изследване на лигнитни въглища „ Марица Изток“</b>	<b>...16</b>
<b>IV.1.2. Десулфуризационни обработки при изследване на нисък и висок ранг въглища „Донецк“ - Донбаски басейн, Украйна</b>	<b>...19</b>
<b>IV.1.3. Десулфуризационни обработки и редукционен пиролиз при изследване на въглища нисък ранг от „Елхово“ и „Катрище“, България</b>	<b>...20</b>
<b>IV.1.4. Изследване чрез редукционен пиролиз на органични серни функционалности на деминерализирани нисък ранг въглища „Елхово“, България</b>	<b>...24</b>
<b>IV.1.5. Десулфуризационни обработки и редукционен пиролиз при изследване на лигнити „Mequinenza“, Испания</b>	<b>...28</b>
<b>IV. ГЛАВА 2. Изучаване чрез редукционен пиролиз на органични серни функционалности и органичната маса на литотипи от лигнити „Марица Изток“</b>	<b>...32</b>
<b>IV. ГЛАВА 3. Изследване чрез редукционен пиролиз на органични серни функционалности и органичната маса на брикети за бита</b>	<b>...37</b>
<b>IV. ГЛАВА 4. Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на биодесулфуризирани въглища посредством редукционен пиролиз</b>	<b>...40</b>
<b>IV. 4.1. Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на биодесулфуризирани местни и чужди високосернисти въглища посредством редукционен пиролиз</b>	<b>...40</b>
<b>IV.4.2. Процедура за директно определяне на елементна сяра във въглища</b>	<b>...45</b>

IV.4.3. Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на биодесулфуризираните технологични проби от местни високосернисти въглища посредством редукиционен пиролиз	...46
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	...49
IV.4.5. Изследване влиянието на микробиални обработки върху горивните показатели на биодесулфуризираните въглища	...50
IV. 4.6. Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на хумусоподобни продукти от биодесулфуризация на лигнитни въглища „Марица Изток“	...52
<b>IV. ГЛАВА 5.</b> Изследване органичната маса на хуминови киселини от български лигнити и от турски леонардит посредством редукиционен пиролиз..	<b>56</b>
<b>IV. ГЛАВА 6.</b> Пиролитично изследване на органичната маса на лигнити „Станянци“	...62
<b>IV. ГЛАВА 7.</b> Изследване посредством редукиционен пиролиз на органичното вещество в продукти от излугване на лигнити „Марица Изток“ и „Станянци“	...65
<b>IV. ГЛАВА 8.</b> Пиролитични изследвания на отпадна растителна и на моделна лигниноцелулозна биомаса	...69
<b>РАЗДЕЛ V. ИЗВОДИ</b>	...75
<b>РАЗДЕЛ VI. НАУЧНИ ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД</b>	...77
<b>РАЗДЕЛ VII. ЛИТЕРАТУРАТУРНИ ИЗТОЧНИЦИ В АВТОРЕФЕРАТА</b>	...79
<b>РАЗДЕЛ VIII. НАУЧНИ ТРУДОВЕ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД</b>	...81
<b>РАЗДЕЛ IX. СПИСЪК НА КОНФЕРЕНЦИИТЕ С ПРЕДСТАВЕНИ РЕЗУЛТАТИ ОТ ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД</b>	...88
<b>РАЗДЕЛ X. СПИСЪК НА ЗАБЕЛЯЗАНИТЕ ЦИТАТИ, СВЪРЗАНИ С МАТЕРИАЛА ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД</b>	...91
<b>РАЗДЕЛ XI. СПИСЪК НА ПРОЕКТИ, СВЪРЗАНИ С МАТЕРИАЛА ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД ; РЪКОВОДСТВО НА БЪЛГАРСКИЯ ЕКИП В НАЦИОНАЛНИ И МЕЖДУНАРОДНИ ПРОЕКТИ</b>	...105

## УВОД

Изкопаемите твърди горива, при енергийно оползотворяване оказват значително влияние върху екологията на околната среда и използваното технологично оборудване. В това отношение значителен е делът на органичното вещество, което включва разнообразни хетероатомсъдържащи съединения. Създаването и въвеждане на нови т.н. „чисти“ технологии за енергийна употреба на въглища породи остра нужда от нови знания и изчерпателна информация за състава на органичната въглищна маса. За създаването на нови технологии особено е необходима нова информация за сярата във въглищата, тъй като тя създава сериозни технологични и екологични проблеми. Нейните съединения са важна част от отделяните при изгаряне на въглища серни окиси и летливи органични съединения (VOCs). При органичната форма на сярата, която е твърде сложно свързана във въглищна матрица и не се отстранява с традиционни методи за очистка, останала редица въпроси неизяснени. Освен своя сложен състав и строеж въглищата са труден обект за изследване, тъй като малка част от тях е разтворима в органични разтворители, а освен това те са и малко летливи при невисоки температури на анализ. Изследването на твърди природни органични материали, малко разтворими или неразтворими в органични разтворители, гравивните компоненти на които са трудно летливи или нелетливи съединения при обикновени условия (налягане и температура) е сериозен проблем при анализа им. За по-задълбочено изучаване на въглищни материали по отношение на органичната сяра, както и на други твърди органични вещества, е необходимо да се приложи подходящ подход и нова аналитична методика.

## ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

### Микробиални организми и третирани проби:

**PSC** - *Pleurotus Sajor-Caju* ; **AF** - *Acidithiobacillus ferrooxidans*;

**PC** - *Phanerochaeta Chrysosporium*; **PP** - *Pseudomonas putida*;

**TV** - *Trametes Versicolor*; **SS** - *Sulfolobus Solfataricus*;

**TV-1** - Биотретиране с *Trametes Versicolor* при 37 °C;  
**TV-2** - Биотретиране с *Trametes Versicolor* при 30 °C;  
**MC** – Смесени Култури от микроорганизми;  
**MC + BS** - Смесени Култури от микроорганизми с Базалтова сол;  
**P** – „Пирин“ суб-битуминозни въглища от мина „Пирин“;  
**IN** – „Марица Изток“ лигнити от мина „Трояново-Север“;  
**M** – Хумовитрен „Марица Изток“; **B** – „Бейпазар“ лигнит от мина „Кайрхан“;  
**AF** – деминерализирани; **APF** – Деминерализирани и депиритизирани;  
**Оху** – Окислени проби; **P-APF** - Деминерализирани и депиритизирани въглища „Пирин“; **M-APF**-Деминерализиран и депиритизиран хумовитрен „Марица Изток“;  
**B-APF** - Деминерализиран и депиритизиран „Бейпазар“ лигнит;  
**P-APF-PC** - *Phanerochaeta Chrysosporium* биотретирану P-APF въглища;  
**P-APF-SS** – *Sulfolobus Solfataricus* биотретирану P-APF въглища;  
**In – PP** – *Pseudomonas putida* биотретирану „Марица Изток“ лигнити;  
**In-оху-PP**–Окислени и биотретирану с *Pseudomonas putida* „М. Изток“ лигнити;

#### **Технически анализ и видове сяр:**

**A** – пепел; **M** – влага; **VM** – летливи; **C<sub>fix</sub>** – фиксиран въглерод; **S<sub>t</sub>** – обща сяр; **S<sub>o</sub>** – органична сяр; **S<sub>s</sub>** – сулфатна сяр; **S<sub>el</sub>** – елементна сяр;  
**daf** – суха, безпепелна маса; **db** – суха маса;

#### **Общи съкращения:**

**VOCs** – летливи органични съединения; **PAHs** – полициклични ароматни въглеводороди; **SAOB** – сулфиден антиоксидантен буфер;  
**DBT** – дибензотиофен; **TF** – тиофен;  
**ASTM** - Американско Общество за Тестване и Материали;  
**MS** – Масспектрометрия; **pot** – потенциометрия; **TD-GC/MS** – термична десорбция с газхроматография/масспектрометрия;  
**AP-TPR** – температурно-програмирана редукция при атмосферно налягане;  
**AP-TPO** – температурно-програмирано окисление при атмосферно налягане;  
**XPS** – рентгеноструктурна фотоелектронна спектроскопия;

**XANES** – синхротронна рентгенова абсорбция; **XB** – хумовитренови литотипи;  
**SEM** – сканираща електронна микроскопия;  
**ATCC** – American Type Culture Collection; **TGA** – термогравиметричен анализ;  
**DTA** – диференциално термичен анализ; **XK (HA)** – хуминови киселини;  
**HL** – хумусоподобни материали; **C** – целулоза; **H** – хемицелулоза; **L** – лигнин;  
**BEN** – Балканска Ендемична Нефропатия;  
**m/z** – маса/заряд; **M<sup>+</sup>** - молекулен йон; **SIM** – селективен йон мониторинг;

## **РАЗДЕЛ I. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР**

В тази част на Дисертацията е направен преглед на публикуваните научни резултати в 205 литературни източника, които обхващат постиженията в развитието на методите за определяне на органичната сяра и нейни съединения във въглища и други твърди, нелетливи материали на въглищна основа. Тук следва да отбележа, че сярата във въглищата е тематика, по която в лаборатория „Химия на Твърдите Горива“ на ИОХЦФ-БАН е работено повече от десетилетие и има традиция и приемственост. След защита на докторат, описващ структурни особености на въглища, определих своите бъдещи научни интереси към изучаване формите на сярата и отстраняването ѝ от въглища.

Първоначално изучаването на органичната сяра и нейните функционалности във въглищата е ставало чрез т.н. „мокри“ химични методи за анализ. Тук се включват обработки с  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{HJ}$  киселина,  $\text{HNO}_3$  киселина,  $\text{Na}$  в течен  $\text{NH}_3$  и др. Следват т.н. термични методи, където също са постигнати успешни резултати. По-нататъшно развитие и усъвършенстване на методите, свързани с изучаване на органични серни функционалности, е свързано с прилагане на пиролиз. Пиролизът е термичен процес в безкислородна среда, който може да бъде използван за придобиване на детайлна информация за състава на органичната материя, когато се използва в комбинация с подходяща детекционна система. Calkins (1985) предлага продуктите от въглищния пиролиз подробно да се анализират чрез т.н. „мигновен“ пиролиз. Основните съединения, които количествено са определени чрез GC/MS детекционна



техника, са образувалите се летливи базови серни съединения:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CH}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . Attar (1977;1979) предлага един по-различен, т.н. термокинетичен подход за качествено и количествено определяне на серните функционални групи. Той приема, че всички серни групи във въглищата могат да се редуцират до сероводород в присъствие на редуционно действащи разтворители. Различните серни функционални групи се редуцират с различни скорости, които зависят от индивидуалните за всяка сярна група активираща енергия и честотен фактор. В последствие Yerman (1987) предлага една модифицирана версия на предложението от Attar редуционен метод, който е наречен „метод на температурно-програмирана редукция при атмосферно налягане“ (AP-TPR). Този метод, поради доказани в хода на анализа редица недостатъци (Lafferty et al.,1991), бе необходимо да се усъвършенства, като се комбинира с подходяща детекционна техника. На този етап в развитието на AP-TPR метода стана и моето включване в научната група на проф. Yerman. Така започна работата ми по усъвършенстване на редуционния AP-TPR метод и прилагане на съответна детекционна техника при изучаване на серните органични функционалности във въглища (Yerman et al.,1995).

AP-TPR е пиролитична техника, работеща в редуционна среда, която в съчетание с подходяща аналитична детекционна система, като използваната първоначално потенциометрично титруване при наличие на серно специфични детектори, дава възможност да се получи качествена и количествена информация за видовете сяра и серните функционалности в летливи вещества при пиролиз на въглища. В основата на този подход при изучаване на въглищната сяра е залегнало установеното правило, че в среда на водород при пиролиз на различни серни съединения, всяка отделна група серни функционалности се разгражда с образуване на  $\text{H}_2\text{S}$  при строго определена температура, т.н. характеристична температура. За тази цел с моделни серни органични и неорганични съединения, пиролизирани във водородна среда при еднакви условия, бяха определени техните характеристични температури на образуване на  $\text{H}_2\text{S}$ . Независимо от предимствата на AP-TPR техниката с потенциометрична детекция пред използваните до това време методи и техники за анализиране и определяне на серни функционалности, бе необходимо да се търсят подобрения и да се правят усъвършенствания на

прилагания метод и техника на детекция. Това се получи с включване “on-line“ на масспектрометър към AP-TPR система (Marinov et al.,2001a). Предимство на това подобрение на AP-TPR метода и използваната детекционна система бе, че с MS се даде възможност не само H<sub>2</sub>S , но и всички летливи серни органични съединения да бъдат регистрирани и изследвани. Освен това можа да се приложи аналогичен вариант на AP-TPR техника в O<sub>2</sub> атмосфера, т.н. AP-TPO, също свързана директно “on-line“с MS детекция (Marinov et al.,2001b; 2004a).

За да се преодолее основния недостатък за провеждане само на полуколичествени изследвания с AP-TPR техника, приложена в комбинация “on-line“ с MS анализатор, бе **направено следващото оригинално подобрение**. Изходящите пиролизни газове и летливи органични съединения на изход от AP-TPR реактора бяха въведени в система от предварително охладени метални тубички, напълнени с абсорбент “Tenax” (порест полимер на 2,6-дифенил-р-фенилен оксид). След насищане с пиролизни газове, **металните тубички бяха поставени в една последователна система от термодесорбер (TD) и GC/MS детекционна система, свързани “off-line“ с AP-TPR техника.** Новото при този вариант на анализ с AP-TPR метода бе, че вече можеха да се правят и количествени изследвания за съдържание **на серни функционални съединения** на много по-високо аналитично ниво, а именно на молекулно ниво (Marinov et al.,2006). Установено също бе, че при замяна на водородния поток в AP-TPR системата с инертен газ, като N<sub>2</sub> или Ar, AP-TPR “off-line“ TD-GC/MS комбинацията може да се прилага и успешно да се използва при анализ за количествено и качествено определяне **на органични съединения** на молекулно ниво при анализ и на други природни, твърди, органични материали (Marinov et al.,2019; 2020). Така от малко количество проба за анализ 10-30 mg от твърди, слабо разтворими в органични разтворители и нелетливи при обикновени условия на средата материали, съдържащи органично вещество, можеше вече да се получи качествена и количествена информация на молекулно ниво за голям брой индивидуални органични съединения, летливи в условия на пиролизния процес.

## РАЗДЕЛ II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Въглищата са важен енергиен и природен суровинен източник за световната и националната икономика. За подобряване на съществуващите и създаване на нови, по-ефективни т.н. „чисти“ технологии за оползотворяване на въглища и биомаса са необходими съвременни знания за техния състав и строеж.

Цел на дисертационния труд е чрез 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 преди и след десулфуризационни обработки, както и да се определи състава на летливите продукти от пиролитична преработка на лигниноцелулозна биомаса. Във връзка с това бяха поставени следните експериментални задачи:

- Изследване чрез редукиционен пиролиз формите на органична сяра и състава на органичната маса в представителни проби високосернисти въглища.
- Изследване чрез редукиционен пиролиз формите на органична сяра и състава на органичната маса на въглищни литотипи, брикети за изгаряне и хуминови киселини от лигнити и леонардит.
- Изследване чрез редукиционен пиролиз формите на органична сяра и състава на органичната маса в представителни технологични проби сернисти въглища преди и след провеждане на различни биодесулфуризационни обработки.
- Изследване чрез редукиционен пиролиз на летливи органични съединения (VOCs) във водни извлеци от излугване на въглища от басейни, разположени в ендемични зони с доказани за местното население заболявания.
- Изследване на моделна лигниноцелулозна биомаса при пиролитична преработка чрез подход на аналитичен пиролиз.

## РАЗДЕЛ III. МАТЕРИАЛИ, МЕТОДИ И ИНСТРУМЕНТАЛНИ ТЕХНИКИ

### III. 1. ИЗПОЛЗВАНИ МАТЕРИАЛИ

**III. 1.1. Въглищни проби:** Лигнитни въглища „Марица Изток“, „Елхово“, „Катрище“ и „Станянци“ – България; „Кайрхан-Бейпазар“-Турция; „Mequinenza“-Испания; Суб-битуминозни въглища „Бобов Дол“, „Пирин“ (Таблицы 1, 4, 7, 8, 11, 14, 20); Нисък и висок ранг въглища „Донецк“ - Донбаски басейн, Украйна (Таблица 3).

**III. 1.2. 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 за експериментални изследвания бяха доставени следните материали: Целулоза - № ARBOGEL BE 600/30 от “JRS.EU“; Лигнин - №470996 – 100G, “Sigma-Aldrich“; Ксилан (аналог на хемицелулоза) - №95588 от дървесина – бреза “Fluka“.

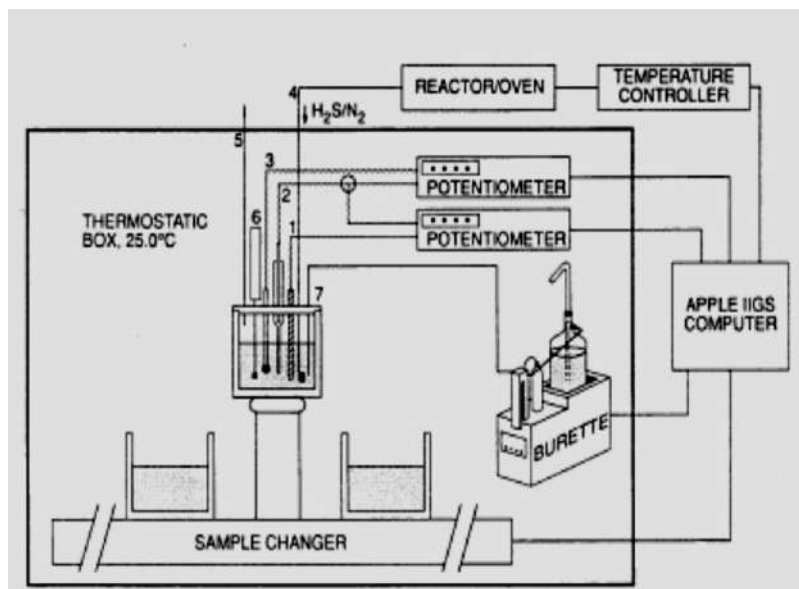
### III. 1.3. Микробиални организми

Използвани са следните микроорганизми: *Trametes versicolor* (ATCC № 200801), (TV-1), (TV-2), гъбички; *Pleurotus Sajor-Caju*, (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 бяха получени от американската микробиална банка ATCC (American Type Culture Collection).

### III. 2. МЕТОДИ И ИНСТРУМЕНТАЛНИ ТЕХНИКИ

В хода на развитие и усъвършенстване на метода на редукционен пиролиз в един 25 годишен период имах възможност да изследвам въглища и

въглищни продукти посредством непрекъснати подобрения и усъвършенствания на пиролитичния редукиционен метод и съответната AP-TPR техника. В началните си пиролитични изследвания на серните функционалности във въглища с AP-TPR техника ползвах една **потенциометрична детекционна система** за регистриране и полуколичествено определяне на отделения  $H_2S$  от пиролизния реактор при специфични температури за различните серосъдържащи съединения. При тези начални AP-TPR изследвания приложих процедура, при която пробата се смесва с редукиционна смес от разтворители (тетралин, резорцинол, 9,10-дихидроантрацен, фенантрен и пирогалол). Впоследствие в изследванията си възприех процедура, при която пробата (30-40 mg) се смесва с пирогенен силициев диоксид (fumed silica) и се продухва в реактора с поток от чист водород. В хода на експеримента TPR реактора се нагрява при линейно повишаване на температурата до 1025 °C. В следващо подобрение на AP-TPR техниката е използван усъвършенстван AP-TPR реактор, направен изцяло от три вида стъкло (кварцово, бор-силикатно и стандартно термоустойчиво) (Yergman et al., 1995). В своето начално приложение AP-TPR техниката е комбинирана със **система за потенциометрична детекция** на пиролизния газ. На Фигура 3 е показана една такава потенциометрична детекционна система.



**Фигура 3.** Потенциометрична детекционна система: (1) сулфиден йонен електрод, (2) сравнителен електрод, (3) стъклен електрод, (4) вход на газа с дифузионен филтър, (5) изход на газа, (6) бъркалка, (7) титрувален накрайник.

В своето по-нататъшно развитие **AP-TPR** пиролизната техника е комбинирана с **MS** детекция и с **GC/MS** детекция. AP-TPR-MS анализите са проведени със същата AP-TPR техника, използвана при AP-TPR експерименти с потенциометрична детекция, с тази разлика, че при AP-TPR-MS пиролизния реактор е свързан "on-line" с един масспектрометър чрез специална капилярна връзка, нагрявана при 135 °C. Това свързване и нагряване на капилярната връзка не позволява на пиролизните газове да кондензират до постъпването им в масспектрометъра. AP-TPR-GC/MS "off-line" експерименти се правеха с описаната по-горе AP-TPR техника с изключение на използваната детекционна част, като тук вече е включена една мощна GC/MS аналитична детекционна система. AP-TPR пиролизаторът е свързан "off-line" с GC/MS апаратура за анализ на отделените пиролизни газове. **Новото, което се въведе тук е, че отделените от TPR реактора пиролизни газове преминават през тубички, напълнени с абсорбент „Tenax“** (порест полимер на 2,6-дифенил-*p*-фенилен оксид), които се охлаждат в сух лед. Тубичките се сменят последователно в хода на анализа през 50 °C температурни интервали в областта от 250 до 800 °C или до 950 °C, в зависимост от изследваната проба. Тубичките с абсорбиралите газове се десорбират чрез двустадийна термична десорбционна процедура и летливите продукти се насочват към GC/MS анализи. **Този подход на изследване с AP-TPR техника даде възможност да се изследват множество серосъдържащи съединения на молекулно ниво, а след това със замяна на H<sub>2</sub> поток с инертен газ N<sub>2</sub> се даде нова възможност да бъдат изследвани твърди и нелетливи при стандартни условия материали, съдържащи органични вещества, също на молекулно ниво.**

За изследване на остатъка след провеждане на AP-TPR експеримент бе приложено **температурно-програмирано окисление при атмосферно налягане (AP-TPO)**. Този вид пиролитичен анализ се проведе, за да се провери дали е останало някакво количество серни съединения във въглена и катрана в реактора. AP-TPO анализът бе комбиниран с MS детекция, свързана с AP-TPR системата "on-line" , където бе използван същия пиролизатор, както при редукционните AP-TPR експерименти.

Проведени бяха директни изследвания на серосъдържащите съединения чрез **XPS анализи**. XPS спектрите са интерпретирани при използване метода на резолюция на крива и са количествено оценени чрез процедура на деконволюция.

**Диференциално термогравиметричен (TGA) и диференциално термичен (DTA) анализи** са проведени за изследване на промени в горивните профили и характеристики на въглищни проби, настъпили в резултат на приложените химични и микробиални десулфуризационни обработки.

В показаните в този труд термични изследвания, TGA/DTA са използвани и за изпълнение на технически анализ на изследваните проби. Стойностите за пепел (A), влага (M), летливи (VM) и фиксиран въглерод ( $C_{fix}$ ) са получени по методика на Warne (1991) при последователна смяна на атмосфера на  $N_2$  с атмосфера на чист  $O_2$  и нагряване до 800 °C .

## **РАЗДЕЛ IV. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ**

### **IV. ГЛАВА 1. Десулфуризационни обработки и изследване чрез редуциционен пиролиз на органични серосъдържащи съединения и органичната маса на въглища**

Търсенето на ефективно оползотворяване на резервите от високосернисти въглища е свързано с необходимостта от прилагане на „чисти“ технологии за преработка на въглища. Това обуславя необходимостта от продължаване развитието и създаване на ефективни десулфуризационни техники за обработка на въглища. Една възможност за въглищна десулфуризация е химическо третиране с реагенти с цел преобразуване на сярата във вид и форми, които могат лесно да се отстранят. Ефектите от редица индивидуални обработки върху специфичните серни функционалности и физични характеристики на обработените въглища обаче останаха с много неизвестности. Необходимо бе да се създаде и приложи нова ефективна аналитична методика за качествено и количествено определяне на промените с органичната сяра в нейните серни функционалности при изходни и десулфуризиранни въглища.

#### **IV. 1. 1. Десулфуризационни обработки и редукиционен пиролиз при изследване на лигнитни въглища „Марица Изток“**

Голяма част от въпросите, свързани с присъствие на неорганични форми на сярата в лигнитни въглища от мини „Марица Изток“, бяха изяснени (Костова, 1999; 2006). Неизвестности останаха с органичната сяра и нейните функционалности. За изясняване на редица въпроси, свързани с органични серни функционалности и физични характеристики на лигнитни въглища „Марица Изток“ свежи проби от тях бяха подложени на осем химични десулфуризационни процедури (Maes et al., 1995). Изходните проби лигнити и техните остатъци след прилагане на десулфуризационни обработки бяха изследвани чрез техника на редукиционен пиролиз при атмосферно налягане (AP-TPR) с потенциометрична детекция и XANES спектроскопия, а влиянието върху физичните характеристики на изходните лигнити бе определено чрез термични анализи (DTA/TGA) и сканираща електронна микроскопия (SEM).

Лигнитните въглища бяха подложени на серия химични десулфуризационни обработки: (а) обработка с  $\text{HNO}_3$  киселина по стандартен метод (D-2942-02), при температура на кипене (II) и при стайна температура (III); (b) хидротермална обработка (A), (воден разтвор на  $\text{NaOH-CaO}$  при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  и налягане от  $1.66\text{ MPa}$ ); (c) обработка с натриев алкоксид ( $\text{BuONa}$ ) (B); (d) обработка с  $\text{BuLi/TMEDA} + \text{BuOH}$ , последвана от алкална хидролиза (C) и киселинна хидролиза (D); (e) алкално стапяне (E), ( $\text{NaOH/KOH}$  при  $360\text{ }^\circ\text{C}$ ); (f) обработка с  $\text{HF}$  киселина (F);

Промените в съдържанието на органични серни функционални форми след химичните десулфуризационни обработки бяха проследени чрез редукиционен пиролиз AP-TPR с потенциометрична детекционна техника (Раздел III). Част от кинетограмите на изследваните проби лигнити са представени на Фигура 4, съответно за изходните лигнити (I) и за обработените по методи (E) и (A). За интерпретация на AP-TPR кинетограмите бяха използвани данните за серни функционалности от AP-TPR експерименти на моделни съединения и данните от селективни модификационни обработки, включени в Таблица 2. Ефектите на приложените химични десулфуризационни



обработки върху изследваните „Маришки“ лигнити могат да се обобщят, както следва:

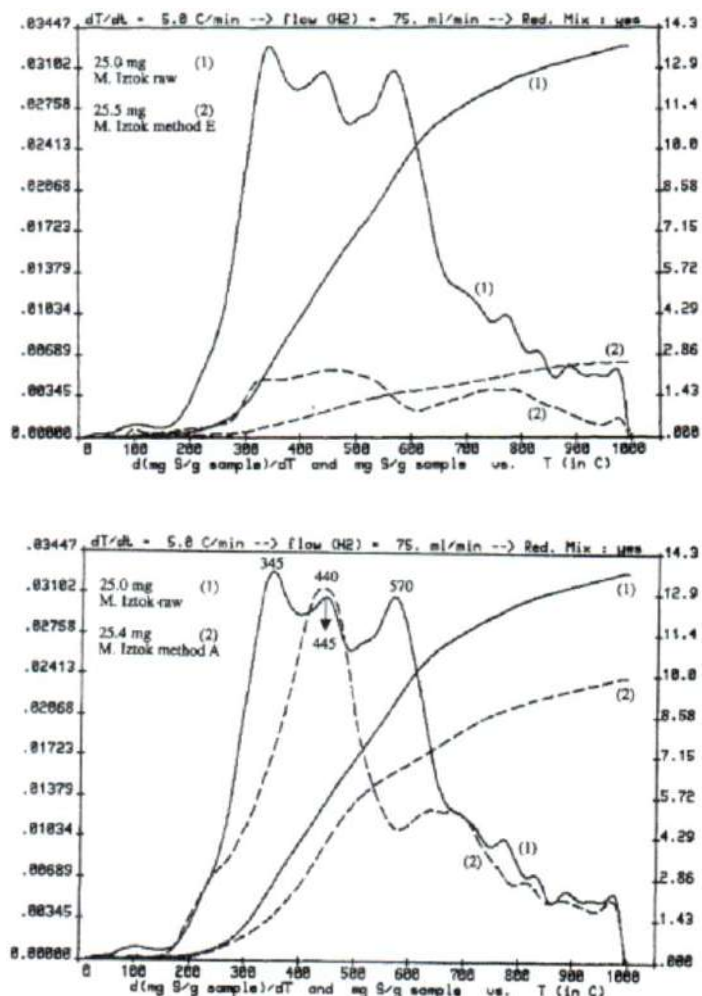
- *Обработка с HNO<sub>3</sub> киселина (II и III)*. Двете обработки с HNO<sub>3</sub> киселина имат напълно различно въздействие върху лигнитните проби в резултат на различното ниво на окисление. Неорганичната сяра бе селективно отстранена, особено с процедурата на обработка при температура на кипене (II), където HNO<sub>3</sub> киселина при висока температура атакува и част от органичната сяра. Спектърът на изследване с XANES показва относително малко нарастване на сулфоксидите. SEM фотографиите установиха промени във физичната структура на лигнитите, като особено високотемпературният метод бе много разрушителен за матрицата на пробата.

- *Обработка чрез алкално стапяне (E)*. Всички методи на анализ, приложени при това изследване, показаха, че обработката с алкално стапяне има най-голям ефект върху сярата с регистриране на десулфуризация от 82.3 % (daf). При тази обработка не се наблюдава селективност нито при интензивността на профилите на изгаряне, нито при SEM анализ.

- *Хидротермална обработка (A)*. Отчетената слаба десулфуризация с 25.8 % (daf) позволи да се предположи, че проведената хидротермална обработка е доста лека и селективна. Това твърдение се подкрепи от AP-TPR кинетограми и XANES профили, които показаха, че е настъпила селективна десулфуризация на неорганична сяра, органични дисулфили и алкил сулфили.

- *Обработка с BuLi/TMEDA + BuOH, последвана с алкална хидролиза (C) и киселинна хидролиза (D)*. При тези третириания бяха постигнати невисоки десулфуризациялни нива (47.9 % daf и 39.8% daf) и се установи, че по-голямата част от неорганичната сяра е отстранена. В TPR кинетограмата на изследваната проба се наблюдава образуване на тиоли и относително малко нарастване на сулфоксиди и сулфони.

- *Обработка с натриев алкоксид (BuONa), (B)*. С тази обработка десулфуризацията бе ниска (20.7 % daf) и се установи, че само части от сулфатна и пиритна сяра са отстранени. AP-TPR и XANES анализи посочиха, че съдържанията на сулфоксиди и сулфони относително нарастват.



**Фигура 4.** AP-TPR кинетограми на „Марица Изтоак“ лигнити, обработени чрез алкално стапяне (Е) и хидротермално третиране (А), изходни проби (I).

**Таблица 2.** Средни характеристични редуционни температури (AP-TPR) на серни функционалности в лигнити „Марица Изтоак“.

Temperature (°C)	Characteristic S group
350	thiols
400	disulfides
450	dialkyl sulfides
495	sulfate
500	aryl-alkyl sulfides
550	pyrite and diaryl sulfides
600–655	sulfoxides and sulfones
≥ 650	thiophenes

## **Заклучение:**

- С описаните по-горе изследвания бе показано, че селективната десулфуризация може да бъде успешно проследена с редуционни AP-TPR анализи. Някои сигнали в кинетограмите с висока степен на достоверност могат да се отнесат към серосъдържащи функционалности. Въпреки, че при някои експерименти степента на отстраняване на пирит трябва да бъде потвърдена, наблюдаваните тенденции в TPR профилите на десулфуризираните продукти могат да бъдат обяснени с приложените селективни химични обработки за десулфуризация.

- Продуктът, получен след обработка с алкално стапяне, е почти напълно десулфуризиран (отстранени са органичната и неорганична сяра), а калоричната му стойност е значително по-висока.

## **IV. 1. 2. Десулфуризацияционни обработки при изследване на нисък и висок ранг въглища „Донецк“ - Донбаски басейн, Украйна**

С цел проследяване на селективността на някои десулфуризацияционни обработки върху серни функционалности във въглища бе проведена термохимична обработка в поток на водна пара и редуционна обработка с алкални метали. Изследвани бяха 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. Термохимичната обработка на въглищните проби в поток на водна пара бе проведена по процедура на Минкова (1991), а редуционната обработка с K/THF при кипене под обратен хладник, по процедура на Miyake (1980). В това изследване основните типове сяра бяха определени по стандартните процедури (ASTM D-2492-02; ASTM D-3177-02), докато тиолната сяра бе определена по метод на Ангелова (1969). За определяне на сярата от нетиофенов тип бе приложен метод на Wnekowska (1963) за селективно каталитично разграждане на въглища в присъствие на  $Al_2O_3$ . Тази процедура бе тествана предварително върху моделни съединения: бензил сулфид ( $C_{14}H_{14}S$ ), дибензотиофен ( $C_{12}H_8S$ ),

тиантрен ( $C_{12}H_8S_2$ ) и фенотиазин ( $C_{12}H_9SN$ ). След проведените анализи с моделните съединения се прие, че процедурата е селективна и сигурна за прилагане и към твърди въглищни продукти.

#### **Заклучение:**

- Определен е по-голям десулфуризационен ефект при воднопаров пиролиз в сравнение с редукционна десулфуризация;
- Термохимичната обработка с водна пара и редукционната обработка с K/THF са ефективни по отношение на мостова сяра;
- При пиролиз с водна пара взаимодействията между серни групи във въглищата и водната пара допринасят за увеличение на тиолни групи, което е указание за разкъсване на сулфидни и дисулфидни връзки;
- Основната разлика между термохимичната обработка в поток на водна пара и редукционната обработка е, че при термохимичната обработка неорганичната сяра почти изцяло се отстранява, докато редукционната десулфуризация разрушава освен мостова сяра и серни хетероцикли от тиофенов тип;

#### **IV. 1. 3. Десулфуризационни обработки и редукционен пиролиз при изследване на въглища нисък ранг от „Елхово“ и „Катрище“, България**

При изследване на органични серни функционалности на нисък ранг въглища от находища „Катрище“ и „Елхово“ бе приложена една вече подобрена AP-TPR техника, свързана “on-line” с MS детекционна апаратура (Раздел III) (Marinov et al., 2001b; 2004a). AP-TPR-MS експериментите бяха последвани от AP-TPO-MS изследвания в окислителна атмосфера за определяне остатъчното серно присъствие в пиролизния остатък в реактора. Сравняване профилите от класическия AP-TPR анализ с потенциометрична детекция и комбинацията от AP-TPR/TPO-MS „on-line” експерименти даде възможност да се получат точни данни за серните функционалности, на които съответстват различни ивици на AP-TPR кинетограмите. За улесняване интерпретацията на AP-TPR/TPO профилите, където се наблюдава припокриване на температурните

области на някои серни групи, бяха приложени различни специфични серни модификации, както и пирограми от пиролизни анализи на моделни съединения. Затруднения в интерпретацията на кинетограмите оказва присъствие на пиритна сяра и наличните карбонати. Това наложи изходните въглища първо да бъдат обработени с разредени HCl и HNO<sub>3</sub> за премахване на неорганичната сяра и карбонатите, т.н. деминерализация и депиритизация. След това бе приложен воднопаров пиролиз при меки условия. Така въглищните проби „Катрище“ и „Елхово“, предварително десулфуризиранни със серно специфични химични обработки, бяха подложени на сравнително изследване чрез комбинирани AP-TPR/TPO анализи с различни детекционни техники и следващо допълнително изследване с рентгеноструктурна фотоелектронна спектроскопия (XPS). Отсъствие на пиритна сяра в изходните въглищни проби бе доказано чрез рентгеноструктурна дифракционна спектроскопия. Промените в серните функционалности бяха проверени и уточнени посредством TPR и XPS анализи. Относителните концентрации на серните функционалности при XPS анализите бяха определени чрез максималните пикове при 163.3, 164.1, 168.4 и 170.4 eV на енергии на свързване за сулфидни, тиофенови, сулфонови и сулфатни форми на сярата. Областта с пик при 163.3 eV обхваща неорганичните (пиритни) и органичните сулфидни серни съединения в изходните въглища. След обработка за деминерализация с минерални киселини, тази област може да се отнесе единствено за органичните сулфидни серни съединения. Данните от определяне на серните функционалности в изследваните въглища чрез XPS анализ са представени в Таблица 6. Посочените резултати показват едно силно понижение в съдържанието на сулфатите след обработките с минерални киселини. За пиролизираните проби е регистрирано силно понижение на съдържанието на сулфидни серни видове, като при въглища „Елхово“ се наблюдава двукратно нарастване на тиофенова сяра. Разликите между (S/C) атомни отношения за изследваните въглищни проби, определени чрез XPS техника и елементния анализ в абсолютни стойности, са в интервала от 0.001 до 0.003 единици на атомни отношения, или представени в проценти, са в интервала от 3.6% до 17.7%. Във всички случаи, определените атомни отношения чрез XPS са по-малки в сравнение със съответните стойности, изчислени чрез елементния анализ. Трябва да се отбележи, че различията на

двата метода при изследване на един и същи обект, предполагат и известно различие в получените резултати. Когато количествата на сярата в различните серни функционални форми клонят към детекционната граница (0.1 атомни %), XPS анализа трябва да се счита за твърде несигурен.

**Таблица 6.** XPS данни за серни функционалности

XPS data of sulphur forms

Sample	Atomic ratio S/C ( $\times 100$ )		Mole percent			
	*	**	Sulphides (163.3 eV)	Thiophenes (164.1 eV)	Sulphones (168.4 eV)	Sulphates (170.4 eV)
“Elhovo” coal	5.73	5.94	10***	25	19	46
“Elhovo”—demineralized	2.47	2.57	25	52	20	3
“Elhovo”—WV treatment	1.24	1.46	5	76	4	15
“Katrishte” coal	3.89	4.19	12***	38	9	41
“Katrishte”—demineralized	2.50	2.76	28	59	13	0
“Katrishte”—WV treatment	1.40	1.60	6	86	8	0

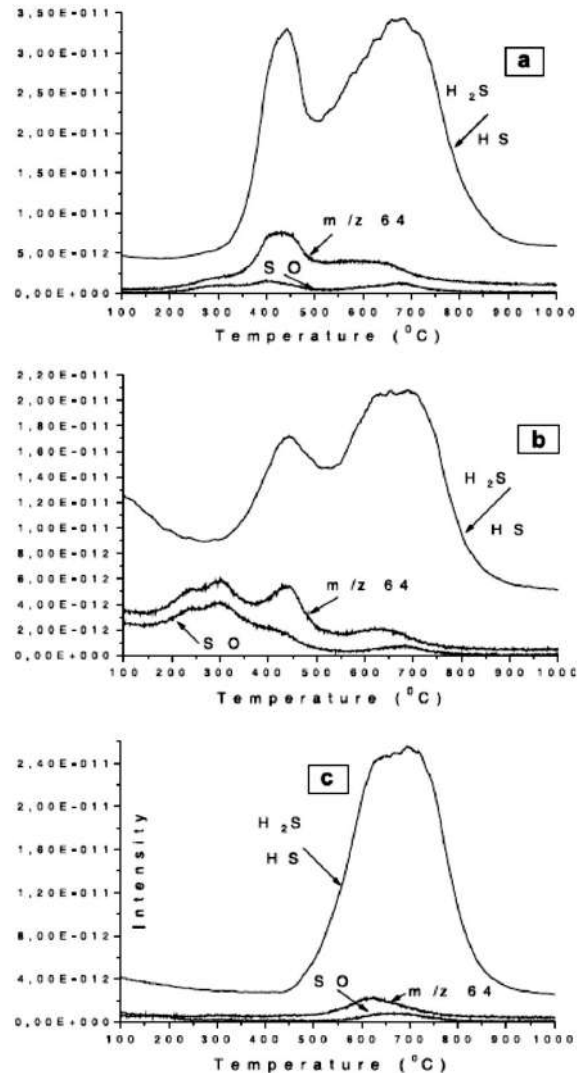
\*Atomic ratio by XPS.

\*\*Atomic ratio by elemental analysis.

\*\*\*Organic and inorganic sulphides.

При разглеждане на сероводородните кинетограми на AP-TPR анализите с потенциометрична детекция за изходните и третираните въглища се установи, че те са доста подобни на тези получени с „on-line“ MS детекция. Отношенията маса/заряд ( $m/z$ ) на серните йони с  $m/z$  34 ( $H_2S^+$ ) и  $m/z$  33 ( $HS^+$ ) са представени като сума заедно с кривите на  $m/z$  48 ( $SO^+$ ) и 64 ( $SO_2^+$ ), показани като AP-TPR-MS кинетограми на въглища „Катрище“ (Фигура 6). AP-TPO-MS профилите на изходните въглища показаха, че след провеждане на редукционните експерименти с AP-TPR техника, някои органични серни съединения са останали задържани във въглена или в катрана в реактора. AP-TPR-MS профилите (Фигура 6с) ясно показват, че при експерименталните условия на обработка с воднопаров пиролиз се наблюдава пълно отстраняване на нетиофеновите серни съединения. AP-TPR-MS експериментите показаха, че в пиролизираните проби въглища не присъстват органични сулфонови

киселини, но е регистрирано относително малко останало количество сулфони/сулфоксиди.



**Фигура 6.** AP-TPR-MS кинетограми на въглища „Катрище“: (a) изходни, (b) деминерализирани, (c) обработени с воднопаров пиролиз.

### Заклучение:

- AP-TPR и XPS анализи доказаха пълно отстраняване на нетиофенова сяра при воднопаровия пиролиз.

- AP-TPR с потенциометрична детекция и AP-TPR-MS “on-line” профили показаха, че присъствието на органичните серни групи в двете проби въглища е много различно. Въглища „Елхово“ съдържат повече алифатни серни съединения, докато въглища „Катрище“ се оказват набогатени с повече сложни тиофенови структури.

#### **IV. 1. 4. Изследване чрез редукионен пиролиз на органични серни функционалности на деминерализирани нисък ранг въглища „Елхово“, България**

При следващо развитие на редукионния пиролиз с AP-TPR техника, бе приложена първо MS детекция, “on-line” свързване с AP-TPR система, а след период на допълнителни изследвания бе използвана и GC/MS детекция, комбинирана “off-line” с AP-TPR техника за анализиране на пиролизните газове, отделяни от TPR реактора (Раздел III). С тези по-съвършени аналитични техники бяха изучавани органичните серни функционалности в нисък ранг въглища „Елхово“, принадлежащи към Тракийската въглищна провинция. (2004c, 2004b, 2005b). Тази въглищна провинция обхваща три основни въглищни басейна: „Марица Изток“, „Марица Запад“ и „Елхово“, всичките съдържатели нисък ранг въглища. Малкото въглищно находище в района на Созополския залив, също географски принадлежи към Тракийската въглищна провинция (Kortenski, 2002), но то не бе включено в проведените изследвания поради незначителния си потенциал за използване и липсата на проби.

Тук ще се спира на пиролитични изследвания с приложение на редукионен пиролиз с AP-TPR/TPO техники при въглища „Елхово“. Тракийските лигнитни въглища са повърхностно разположени и се характеризират с високо съдържание на пепел и сяра, и с ниски калорични стойности (Šiškov, 1997), което бе потвърдено и в проведените изследвания (Таблица 7). Въпреки това Тракийските въглища нисък ранг са основен източник на енергия за електропроизводството в България и тяхната задълбочена характеристика е от голямо значение. Един от главните екологични проблеми в използването им е емисията на серосъдържащи съединения по време на изгаряне (Stefanova et al., 2002). Затова, изследване



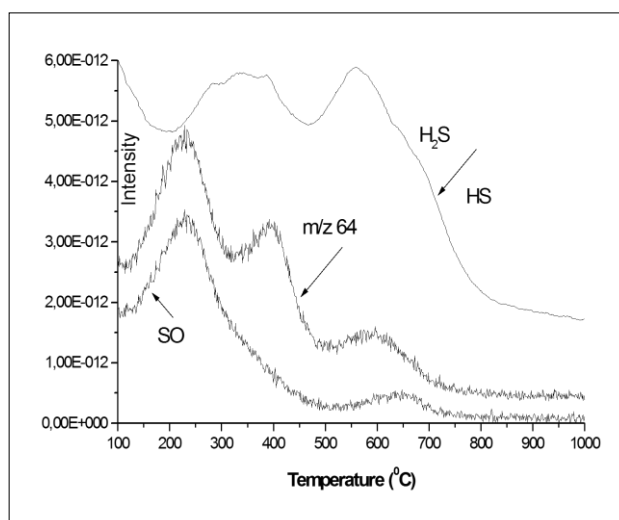
природата на S в тези лигнити е важно условие за подобряване използването им. За времето на проведените изследвания, сведенията за органичните серни функционални видове и разпределението на органичната сяра в Тракийските лигнити бяха оскъдни.

**Таблица 7.** Характеристични данни за проба лигнитни въглища „Елхово“.

Технически анализ (%)			Елементен анализ (%)			Видове сяра				Калоричност (kJ/kg)
W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>d</sup>	C <sup>d</sup>	H <sup>d</sup>	N <sup>d</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	S <sub>p</sub>	S <sub>s</sub>	S <sub>o</sub>	
10.9	35.7	36.8	36.9	3.7	0.5	5.9	1.6	2.1	2.2	15000

На пиролизни и спектрални изследвания бе подложена свежа средна проба от лигнитни „Елхово“. За предотвратяване неблагоприятните ефекти на минералната неорганична сяра и карбонатите върху получените TPR пирограми, изходните лигнити бяха предварително третирани при меки условия със HCl и HNO<sub>3</sub> киселини. Тези обработки оказват влияние и отстраняват главно неорганичната сяра, като бе преценено, че ефектът върху органичната сяра е незначителен (Marinov et al.,2003). За подобряване на масовия баланс в определяне на серното разпределение, след всеки AP-TPR-MS експеримент бе провеждан и AP-TPO-MS експеримент за оценяване на задържаните серни съединения в катрана и коксовия остатък. На Фигура 9 са показани AP-TPR/TPO “on-line” MS кинетограми на деминерализирани лигнити „Елхово“. MS профилите за (H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>/HS<sup>+</sup> и SO<sub>2</sub><sup>+</sup>/SO<sup>+</sup>) йони показаха присъствие на алкил и арил тиоли, диалкил и арилалкил сулфиди, както и съдържание с мнозинство на диарил сулфиди и тиофени (Фигура 9). Сероводородните профили на кинетограмите се характеризират с два широки пика при около 420 °C и при 500-600 °C, които са свързани с присъствие на хидрогенирани сулфидни и дисулфидни съединения за първия максимум и диарил сулфиди и прости тиофени за втория максимум. От показаните на фигурите профили на SO (*m/z* 48) и SO<sub>2</sub> (*m/z* 64) става ясно, че при условията на AP-TPR-MS експеримент не всички органични серни функционалности са се редуцирали до H<sub>2</sub>S, а са останали такива и в пиролизния остатък. При следващи AP-TPO-MS експерименти се получиха указания за присъствие на серни оксиди, като

спектрите недвусмислено показаха, че след AP-TPR процедура някои органични серни функционалности остават във въглена или се задържат в катранената фракция в реактора. Допълнителна информация за индивидуални серни и други органични съединения, съдържащи се в пиролизния газ, бе получена чрез GC/MS детекция, свързана "off-line" с AP-TPR инсталация. Това бе постигнато, като в хода на AP-TPR експеримент на всеки температурен интервал от 50 °C в температурния диапазон 250-700 °C, пиролизните газове от TPR реактора бяха задържани в отделни тубички с абсорбент „Tenax“ (порест полимер на 2,6-дифенил-*p*-фенилен оксид) и анализирани „off-line“ чрез GC-MS техника (Раздел III).

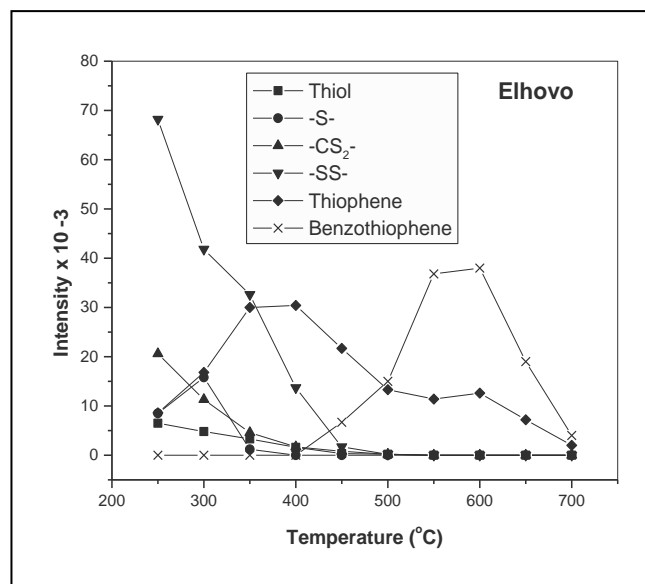


**Фигура 9.** AP-TPR/TPO "on-line" MS кинетограми на деминерализирани лигнитни въглища „Елхово“.

Получените резултати показаха наличие на голямо разнообразие от индивидуални съединения, като серните съединения бяха анализирани по-детайлно. На Фигура 11 са представени относителните интензитети на различни серосъдържащи съединения, като функция на температурата. Основните органични серосъдържащи съединения за изследваните лигнити "Елхово" са високо летливи съединения (дисулфиди, тиоли, сулфиди,), алкилирани тиофени и в по-малка степен бензотиофени. Посредством

селективен йон мониторинг (SIM) бяха определени следните серосъдържащи съединения:

- Алифатни серосъдържащи съединения, в т.ч. тиоли,  $\text{CH}_3\text{SH}$  ( $m/z$  48); диалкилсулфиди,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  ( $m/z$  62) и диалкилдисулфиди,  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  ( $m/z$  94);



**Фигура 11.** Полуколичествени разпределения на различни видове серосъдържащи съединения, определени при различни температури в AP-TPR фракции, чрез GC-MS “off-line” анализи на лигнити „Елхово“.

- Ароматни серосъдържащи съединения, в т.ч. тиофени, Th, ( $m/z$  84 + 14n) и бензо[б]тиофени, BzTh, ( $m/z$  134 + 14n).
- За лигнити „Елхово“ е характерно относително високо присъствие на дисулфиди (-SS-);
- Регистрирани са всички хомоложни серии на заместени тиофени. Освен описаните по-горе съединения, GC-MS спектрите показаха съдържание на типични пиролизни продукти, в т.ч. алкилирани бензени,  $\text{C}_n\text{-Bz}$  ( $m/z$  78 + 14n), с максимум при толуен; алкани/алкени ( $\text{C}_6 - \text{C}_{13}$ ) с максимум при  $\text{C}_{11}/\text{C}_{11:1}$ . Регистрирани бяха също и остатъци от лигнин, като метоксифеноли ( $\text{M}^+$  124) и техни алкилови аналози. Идентифицираните полициклични

ароматни съединения съдържаха малък брой ароматни пръстени в “средна молекула”, два ароматни пръстена с висока степен на заместване.

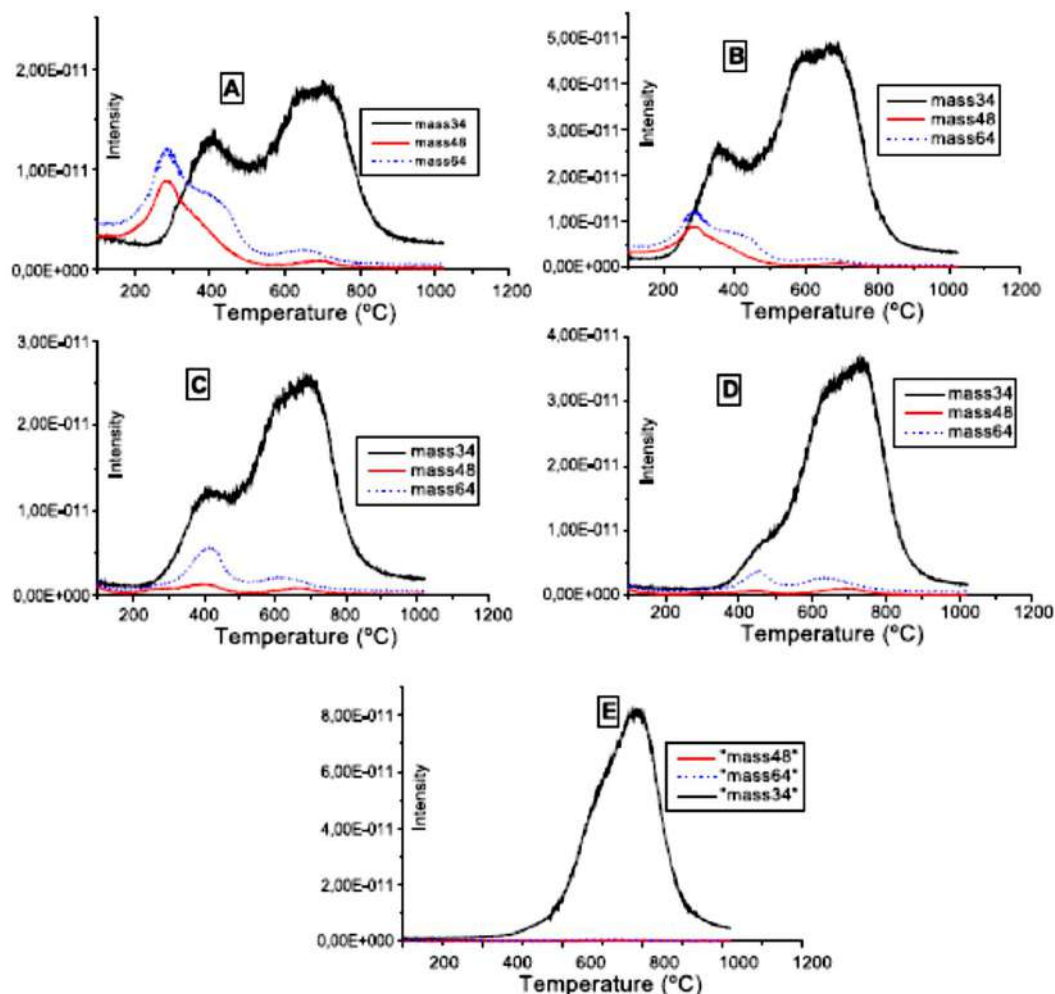
#### **Заключение:**

- Основни структурни единици на органичната маса на въглища нисък ранг са ароматни съединения с два пръстена и висока степен на заместване.
- За нисък ранг въглища „Елхово“ близо 58% от органичната сяра е представена от тиофенови структури.
- Относително високото съдържание на дисулфиди в лигнити „Елхово“ означава, че те трябва да са основни алифатни серни видове, участващи в структурни елементи на органичното въглищно вещество.

#### **IV. 1. 5. Десулфуризационни обработки и редукионен пиролиз при изследване на лигнити “Mequinenza”, Испания**

Редукионен пиролиз бе приложен за изследване на едни високосернисти испански лигнити от находище “Mequinenza” (Marinov et al., 2005a). За целта бе използвана усъвършенствана AP-TPR техника, свързана “off-line” с GC/MS детекционна апаратура за анализиране на пиролизните газове. В хода на AP-TPR експеримент на всеки температурен интервал от 50 °C в температурния диапазон 250-800 °C, пиролизните газове от TPR реактора бяха задържани в тубички с „Tenax“ и след десорбция, летливите съединения бяха анализирани чрез GC-MS апаратура. След деминерализация лигнитите бяха подложени на обработка чрез класически пиролиз в среда на Ar и на воднопаров пиролиз (ВП) при температури от 300 °C до 500 °C. На Фигура 12 са показани AP-TPR-MS “on-line” профилите на деминерализирани и третирани лигнити с воднопаров пиролиз при различни температури. Характерно при сравнение профилите на деминерализирани и пиролизирани проби е, че нетиофеновите серни функционалности при воднопаровия пиролиз при 500 °C най-силно намаляват, докато при същата температура и време, пиролизът в ток

на Ag напълно отстранява нетиофеновата сяра. В двата случая се наблюдава относително нарастване на ароматните серосъдържащи функционалности и отместване на съответния пик към по-високите пиролизни температури. На Фигури 14, 15 и 16 са показани кривите на полуколичествени промени с температурата на по-значително присъстващи серни съединения, определени по процедура на селективен йонен мониторинг (SIM) и относителните интензитети от AP-TPR-GC/MS “off-line” спектрите на пиролизираните лигнити.

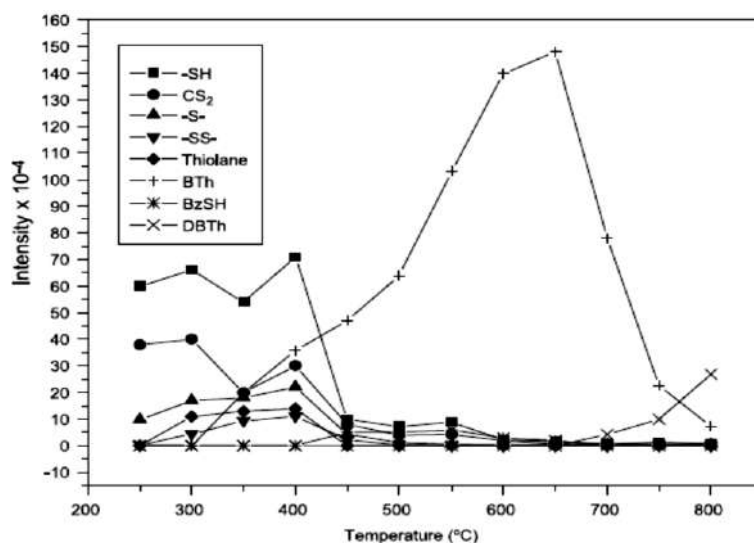


**Фигура 12.** AP-TPR-MS “on-line” кинетограми на “Mequinenza” лигнити: (A) деминерализирани; (B) ВП при 300 °C; (C) ВП при 400 °C; (D) ВП при 500 °C; (E) Ag при 500 °C.

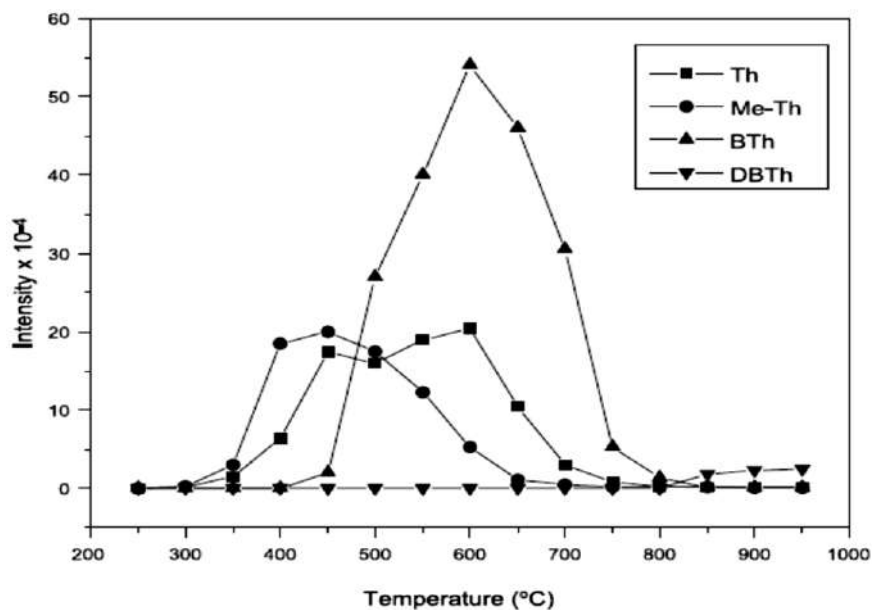
Основните серосъдържащи съединения в изходните лигнити, определени с AP-TPR-GC/MS “off-line” техника, са летливи органични серни съединения (тиоли, сулфиди), алкилирани тиофени и в по-малка степен бензо- и дибензотиофени. MS бяха доказани следните серни съединения:

- SO<sub>2</sub> (*m/z* 64), CH<sub>3</sub>SH (*m/z* 48), CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> (*m/z* 62), CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> (*m/z* 94), тиолани (*m/z* 88 + 14*n*);
- Ароматни серосъдържащи съединения, в т.ч. тиофени (*m/z* 84 + 14*n*), ω-алкенил тиофени (*m/z* 124 + 14*n*), бензо[б]тиофени (*m/z* 134 + 14*n*), дибензо[бд]тиофени (*m/z* 184 + 14*n*), и бензотиол (*m/z*110).

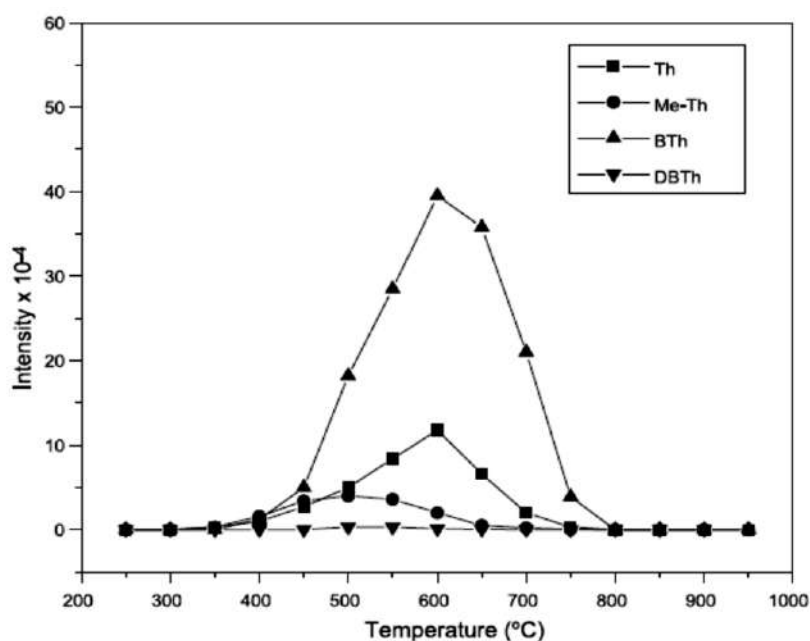
Пикът с M<sup>+</sup> 60 бе интерпретиран като оцетна киселина с интензивна фрагментация *m/z* 43, *m/z* 45 и липса на *m/z* 32. Хомолози на 5-алкил-2, 5-диметил-тиофен (*m/z* 125 + 14*n*) бяха регистрирани при 350-400 °С. Тези съединения могат да се отнесат към серосъдържащи групи с изопреноидни алкил въглеродни скелети, свързани към макромолекулната фаза на лигнитите. Всички MS спектри бяха придружени от типични продукти на пиролиз: алкилирани бензени (*m/z* 78 + 14*n*) с максимуми за толуена и с максимум за двойки алкани/алкени (C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>) C<sub>11</sub>/C<sub>11:1</sub>. Някои феноли и стироли на лигнина бяха регистрирани във фракциите до 500 °С. Бензонитрили (M<sup>+</sup> 103) бяха единствените регистрирани азотни съединения.



**Фигура 14.** AP-TPR-GC/MS “off-line” изследване на “Mequinenza” деминерализирани лигнити. Означения: -SH, тиоли; -S- диметил сулфиди; -SS-, диметил дисулфиди; BTh, бензо[б]тиофени; DBTh, дибензо[бд]тиофени; BzSH, бензотиоли.



**Фигура 15.** AP-TPR-GC/MS “off-line” изследване на “Mequinenza” лигнити, третиран с ВР при 500 °С за 120 min. Означения: Th- тиофени; Me-Th метилтиофени; BTh, бензо[б]тиофени; DBTh, дибензо[бд]тиофени.



**Фигура 16.** AP-TPR-GC/MS “off-line” изследване на “Mequinenza” лигнити, пиролизирани в атмосфера на Ar при 500 °С за 120 min. Означения: Th- тиофени; Me-Th метилтиофени; BTh, бензо[б]тиофени; DBTh, дибензо[бд]тиофени.

## **Заключение:**

- Класическият пиролиз в ток на Ar влияе в по-голяма степен на количеството на нетиофенова сяра и отстранява всички окислени серни съединения в сравнение с воднопаровия пиролиз при същите параметри на процеса.
- За отстраняване на нетиофеновата сяра влиянието на пиролизната температура е по-голямо в сравнение с химическата природа на газовия поток.
- В деминерализираните лигнити чрез “off-line” AP-TPR-GC/MS техника бяха доказани следните форми на органични серни съединения: -тиоли; моно- и дисулфиди; алкил и  $\omega$ -алкенил тиофени, алкил бензо[б]тиофени и алкил дибензо[бд]тиофени. При температури над 450 °C бе регистрирано преобладаване на бензо[б]тиофен и негови алкилирани хомолози. Освобождаването на тиофени не се повлиява от температурния режим. В най-голямо изобилие присъстват алкилираните тиофени.
- Редукционният пиролиз с AP-TPR/TPO-MS “on-line” и AP-TPR-GC/MS “off-line” техники е обещаващ подход за спецификация на серни функционалности в органичната маса на въглища. Този подход дава възможност да се идентифицират на молекулно ниво широк набор от индивидуални съединения и хомоложни редове, както и да се получи достоверна информация за органичните форми на сярата в геоложки обекти.

## **IV. ГЛАВА 2. Изучаване чрез редукционен пиролиз на органични серни функционалности и органичната маса на литотипи от лигнити „Марица Изток“**

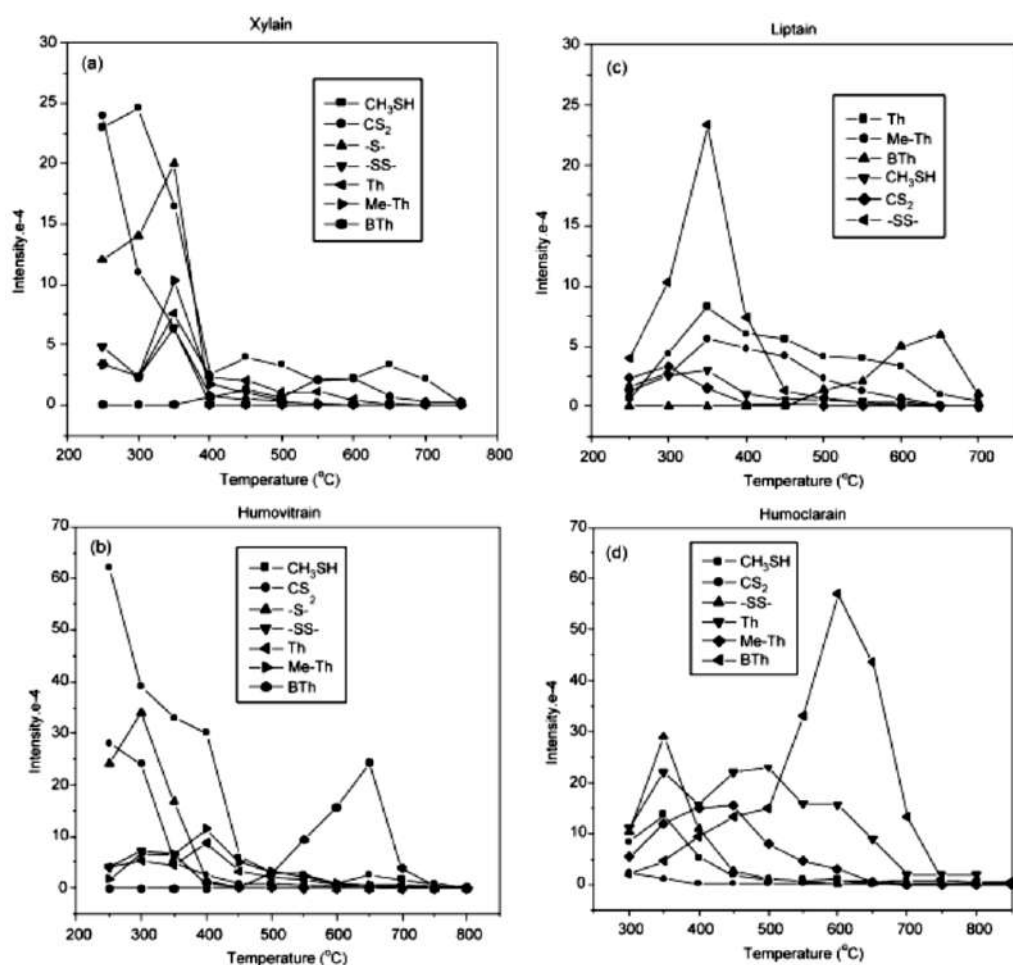
При изследване с AP-TPR техника на лигнитите бе забелязано, че не всички серосъдържащи съединения са напълно редуцирани/хидрогенирани в различните температурни интервали и не образуват H<sub>2</sub>S по време на AP-TPR експерименти. Някои серосъдържащи съединения остават непроменени или



придобиват летливост и могат да бъдат идентифицирани по време на AP-TPR-MS и AP-TPR-GC/MS изследвания (Stefanova et al.,2005a). Първите ни опити за решаване на възникналите въпроси от направените наблюдения бяха за изследвания чрез директно свързване “on-line” на GC/MS детекционна апаратура към AP-TPR инсталация. Тези експерименти доказаха, че при работните AP-TPR условия, GC/MS детекцията може да идентифицира серните съединения в димните газове от AP-TPR пиролизатора, но чувствителността не бе достатъчна. С направеното изследване върху „Маришки“ литотипи се постави началото на нов етап в изследването на органичната сяра в нисък ранг въглища от Тракийската въглищна провинция в България. За тази цел AP-TPR инсталация бе свързана “off-line” с GC/MS детекционна апаратура и по този начин се получи по-добра възможност да се решат сложните кинетограми на литотипите и да се направи оценка за относителния принос на някои органични серни съединения към получените кинетограми. При задълбочаване в изучаване на особеностите на разпределение на серните функционалности в лигнити „Марица Изток“ вниманието ми бе насочено към изследване на техни литотипи, както бе споменато по-горе. Литотипите по определение са твърди въглищни образувания с макроскопски различни градивни елементи. За тяхното по-дълбоко изследване бяха обединени анализи от редукионен пиролиз с AP-TPR потенциометрична детекция, AP-TPR/TPO-MS “on-line” и AP-TPR-GC/MS “off-line” техники. Изследванията бяха проведени върху четири най-широко разпространени литотипа в литнити „Марица Изток“, а именно хумокларен със съдържание в лигнитите > 50%, ксилен 11-30%, хумовитрен 7-12% и липтен 3-8%. Преди провеждане на редукионен пиролиз литотипите бяха деминерализирани при меки условия с разреждени HCl и HNO<sub>3</sub> киселини.

**Новото, което беше въведено за пръв път при изследванията с AP-TPR-GC/MS “off-line” анализи бе използване на абсорбционни тубички напълнени с “Tenax“ (порест полимер на 2,6-дифенил-р-фенилен оксид).** AP-TPR-GC/MS “off-line” анализите бяха проведени така, че на всеки 50 °C температурен интервал в диапазона от 200 °C до 800 °C бяха събирани фракции от пиролизните газове в абсорбционните тубички и след десорбция, задържаните органични съединения се насочваха за GC/MS анализ. На Фигура

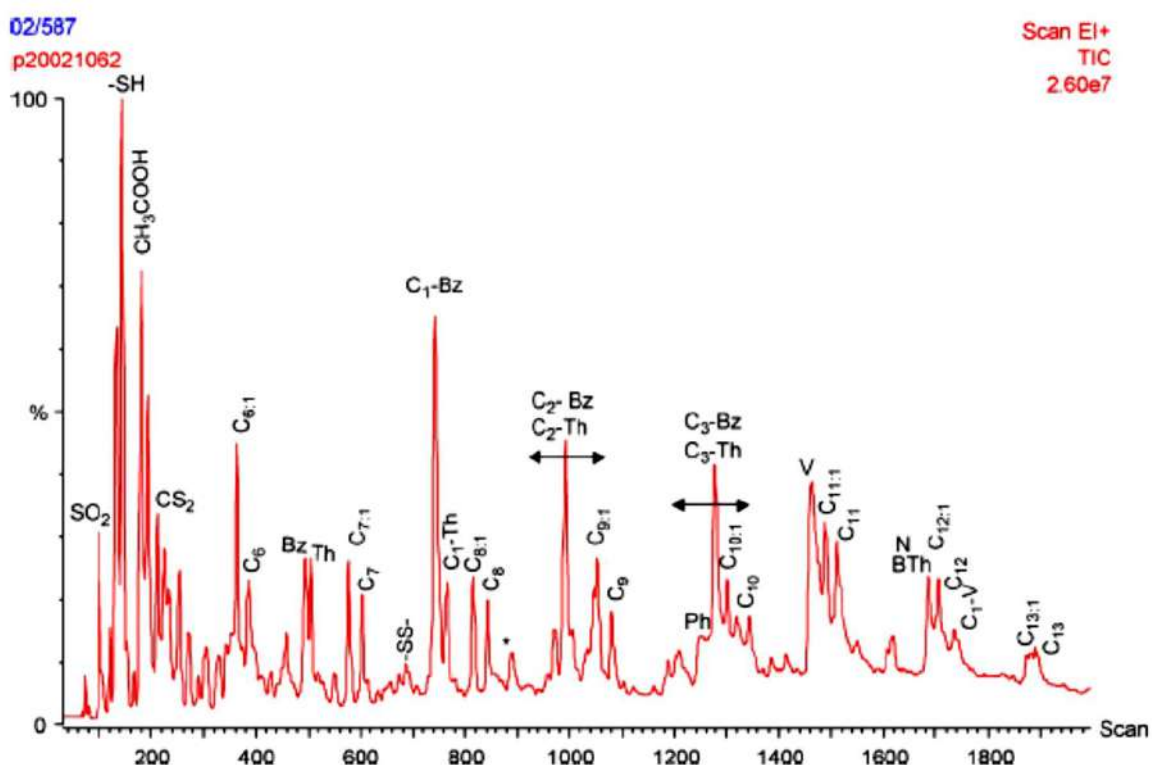
18 (a-d) са показани кривите на количествено разпределение на серните функционалности при пиролитично изследване с AP-TPR-GC/MS “off-line” техника. Основните компоненти в пиролизните димни газове са въглеводороди: алкани, алкени и циклични алифатни видове, представени в по-ниската температурна област (Фигура 19). Същият тип съединения се наблюдават и в AP-TPR/TPO-MS “on-line” кинетограмите. Образуване на бензен и толуен (Фигура 19) придружава редукцията на серните съединения в температурната област 500-700 °C. С повишаване на пиролизната температура алкилираните ароматни съединения постепенно се заместват от фенолни структури. Полученото разнообразие от ванилилови феноли, където преобладават 2-метоксифенол и метил-2-метоксифенол, доказва наличие на остатъци от запазени лигнинови единици и структурни единици на първичната въглищна органична материя.



**Фигура 18 (a-d).** Серни съединения, определени чрез AP-TPR-GC/MS “off-line” анализи, на литотипи от лигнитите „Марица Изток“. Означения: -S-, диметил

сулфид; -SS-, диметил дисулфид; Th, тиофен; BTh, бензотиофен; Ксилен: CH<sub>3</sub>SH; CS<sub>2</sub>; -S-; -SS-; Th; Me-Th; BTh; Хумовитрен: CH<sub>3</sub>SH; CS<sub>2</sub>; -S-; -SS-; Th; Me-Th; BTh; Липтен: Th; Me-Th; BTh; CH<sub>3</sub>SH; -SS-; CS<sub>2</sub>; Хумокларен: CH<sub>3</sub>SH; CS<sub>2</sub>; -SS-; Th; Me-Th; BTh.

Получените резултати потвърдиха концепцията за изчезване на алифатната сяра с напредване на въглефикационния процес при формиране на въглища и дадоха допълнителни указания. Потвърдени бяха известни вече факти за високото органично серно съдържание на хумовитрена, но бяха показани и някои особености на лигнитните литотипи, които се изразяват в следното: (а) Преобладаване на алифатна сяра, тиоли и диметилсулфиди за двата хомогенни литотипа, ксилен и хумовитрен; (b) Доминиране на дисулфиди и почти отсъствие на сулфиди за хетерогенните литотипи, липтен и хумокларен.



**Фигура 19.** AP-TPR-GC/MS “off-line” пирограми на хумовитрен, фракция при 400 °C. Означения: -SH, метилтиол; -SS, диметил дисулфид; C<sub>n-1</sub>, алкени; C<sub>n</sub>-алкани; C<sub>n</sub>-Bz, алкилирани бензени; C<sub>n</sub>-Th, алкилирани тиофени; N, нафталин; BzTh, бензотиофен; Ph, фенол; V, 2-метоксифенол.

Това е указание, че с напредване на въглефикационния процес се наблюдава постепенна загуба на алифатни серни функционалности и формиране на по-стабилни дисулфидни серни съединения, които са по-устойчиви в този процес;

(с) За първи път бе показано, че използвайки GC/MS "off-line" AP-TPR анализ, допълнително се отделят при редукирания пиролиз нискомолекулни серни съединения, като диметилсулфиди, полисулфиди, CS<sub>2</sub> и незначителни количества от дисулфиди. Получени бяха доказателства и за наличие на тиофенови структури и техни алкилирани хомолози, като бензо[б]тиофен;

(d) Известни количества от окислени органични серни съединения (1 wt.% от S<sub>0</sub> за ксилена и до 4.1 wt.% за хумовитрена) бяха за първи път определени полуколичествено в литотипи, чрез използване на AP-TPR-MS "on-line" техника за SO профили.

#### **Заклучение:**

Комбинацията от различни AP-TPR техники, предоставя детайлна информация за присъствие на различни серни групи в литотипи от лигнити. Използване на MS и GC/MS детекция позволява по-добра интерпретация на профилите, получени чрез AP-TPR с потенциометрична детекция, но също така предоставя и повече информация за пиролитичната деструкция на въглищната органична маса. По-точна картина на серните функционалности и температурните зони на тяхната регистрация може да бъде постигната чрез проверка с "off-line" GC/MS техника. Чрез тези анализи бе намерен отговор на въпроса за серната възстановимост при AP-TPR потенциометричните анализи. Нискомолекулните серни съединения в отделените при пиролиза летливи органични съединения не се отчитат при потенциометричните анализи и така се получава относително ниската стойност на серната възстановимост при AP-TPR. Освен това за нея допринася и едновременното присъствие на окислени серни съединения и нередуцирани/нехидрогенирани по-сложни тиофенови структури, първоначално присъстващи в изходния материал или образувани в резултат на вторични реакции. Предложеното AP-TPR-GC/MS "off-line" аналитично изследване обогати представите не само за органичните форми на сярата във въглища от нисък ранг, като лигнити от „Марица Изток“, но и

значително допълни общите познания за спецификацията на сярата в твърди органични серосъдържащи материали.

#### **IV. ГЛАВА 3. Изследване чрез редукиционен пиролиз на органични серни функционалности и органичната маса на брикети за бита**

Изгарянето на въглища в малки индустриални инсталации и домашни печки без наличие на ефективни филтри причинява сериозно замърсяване на околната среда и е източник за редица здравословни проблеми сред местното население. За преодоляване на проблема е необходимо превръщане на нискокачествените въглища с високо серно и пепелно съдържание във висококачествено твърдо гориво, което да е екологично поносимо, с добри горивни характеристики и с приемлива цена. За постигане на тази цел най-често се прилага брикетирание на въглища и биомаса. За производство на висококачествени брикети с приемливи екологични характеристики е необходимо и повече информация за присъствието и разпределението на серните функционалности в тях. Ето защо вниманието ми бе насочено към изучаване на органичните серни замърсители, отделяни при изгаряне на брикети за бита (Marinov et al., 2006). За тази цел бе приложен подхода на редукиционния пиролиз в режим на AP-TPR техника, комбинирана "on-line" с MS и "off-line" с GC/MS детекция за качествено и количествено определяне на отделяните органични серни съединения. Изследвани бяха няколко различни вида брикети за бита, налични в търговската мрежа. Те са произведени на база въглища нисък ранг (лигнити), среден ранг (кафяви, суб-битуминозни) и висок ранг (черни, битуминозни) въглища, смес от различни по ранг въглища и едни биобрикети, получени на база дървесни стърготини. Преди пиролитично изследване, брикетите бяха предварително третираны с разредени HCl и HNO<sub>3</sub>. За количествена интерпретация на спектрите от AP-TPR-GC/MS "off-line" анализ бе използван вътрешен стандарт, 5 µL разтвор на d<sub>6</sub>-бензен в метанол. На Фигура 21 са показани графично летливите на редуцирани/хидрогенирани

серни съединения от брикетите, които са пиролитично анализирани в условията на редукиционен AP-TPR пиролиз. Идентифицирани са типични органични съединения за пиролизираните въглищни брикети, като: алкани, алкени, алкилбензени, алкилнафталини, бифенили, феноли, нитрили и др. С нарастване на пиролизната температура метоксифенолите стават преобладаващи, като резултат от пиролиза на лигнина. Тук ще отбележа, че при анализите с редукиционен пиролиз AP-TPR, комбиниран с MS "on-line" и GC/MS "off-line" техники не е регистрирано присъствие на органохлорни или NO/NO<sub>2</sub> функционалности. Характерно за пирограмите на брикетите от биомаса е, че максималният пик принадлежи на левоглюкозан, който е основен продукт от термичната деструкция на целулозно/хемицелулозната компонента на биомасата. За различните проби битови брикети са регистрирани редица особености, които могат да се обобщят в следното **заклучение**:

- Брикетите произведени на база биомаса показваха ниско съдържание на диалкил сулфиди и алифатни тиоли. В тяхната пирограма доминиращи компоненти са продукти на целулозна деструкция, в т.ч. левоглюкозан.

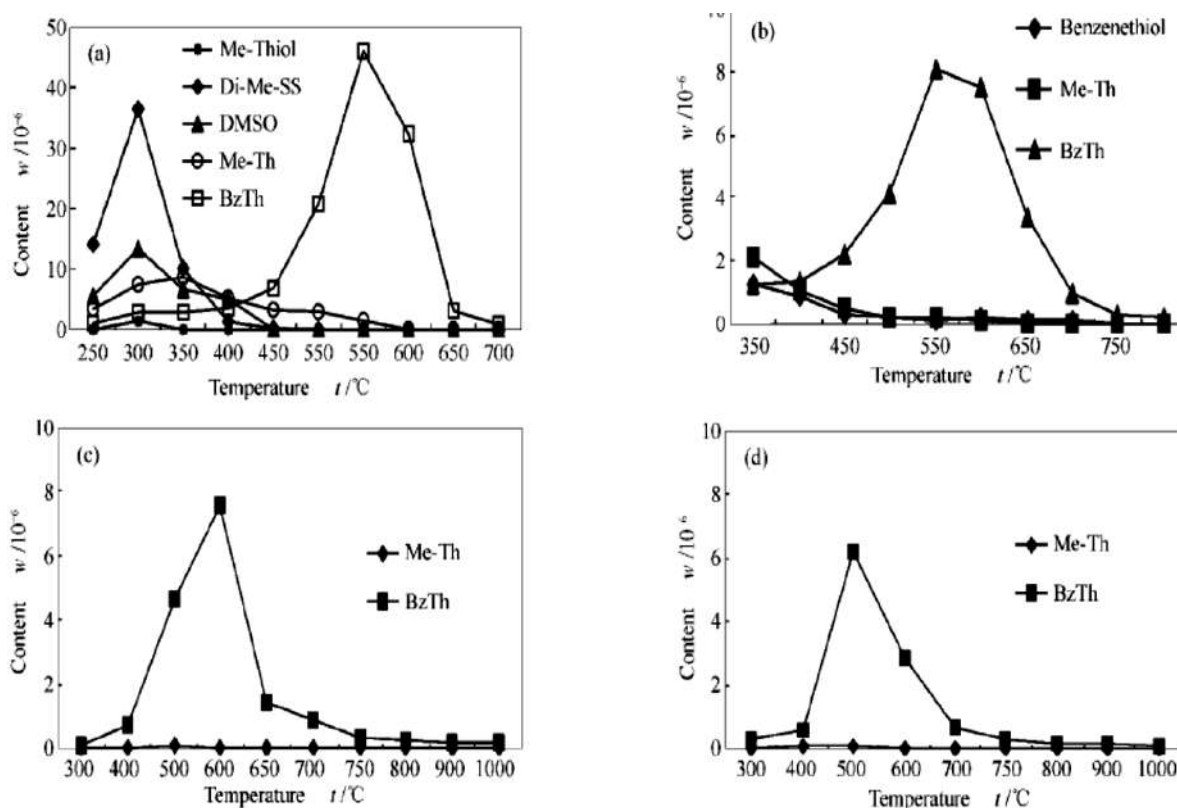
- Установено е разнообразие от органични серни функционалности в димните газове на брикетите произведени на база лигнити, в т.ч. алифатни сулфиди, смесени алифатни-ароматни сулфиди, арил сулфиди, алифатни тиоли, тиофенови структури, метил тиофен и метил тиол, които са летливи и не са хидрогенирани серни съединения при условията на AP-TPR изследванията.

- Брикетите произведени на база битуминозни/суб-битуминозни въглища се характеризират с по-сложни тиофенови структури, но при тях не са регистрирани окислени серни съединения. Метил тиофен и бензотиофен са определени в сравними количества.

- В смесените брикети от различни по ранг въглища е регистрирано присъствие на следните серосъдържащи съединения: алифатни тиоли и сулфиди, смесени алкил-арил сулфиди, диарил сулфиди и по-сложни тиофени. Не са установени окислени серни съединения. Доказани са само следи от метилтиофен и бензентиол.

- Всички органични серни съединения, определени при проведените пиролитични анализи на брикети за бита, могат да се считат като непроменени органични молекули, отделяни в атмосферата. Част от тях се проследяват по мониторингови програми на Европейското законодателство.

- AP-TPR техника, съчетана с MS и GC/MS детектори дава възможност за онагледяване и количествено определяне на всички органични видове съединения, присъстващи в емисии от изгаряне на брикети в домашни условия.



**Фигура 21.** Серни видове в брикети ( $\mu\text{g/g}$ ) (a) лигнити; (b) смес; (c) битуминозни; (d) суб-битуминозни; Означения: Me-Thiol: метил тиол; Di-Me-SS: диметилдисулфид; DMSO: диметилсулфоксид; Me-Th: метил тиофен; BzTh: бензотиофен.

#### **IV. ГЛАВА 4. Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на биодесулфуризирани въглища посредством редукиращ пироллиз**

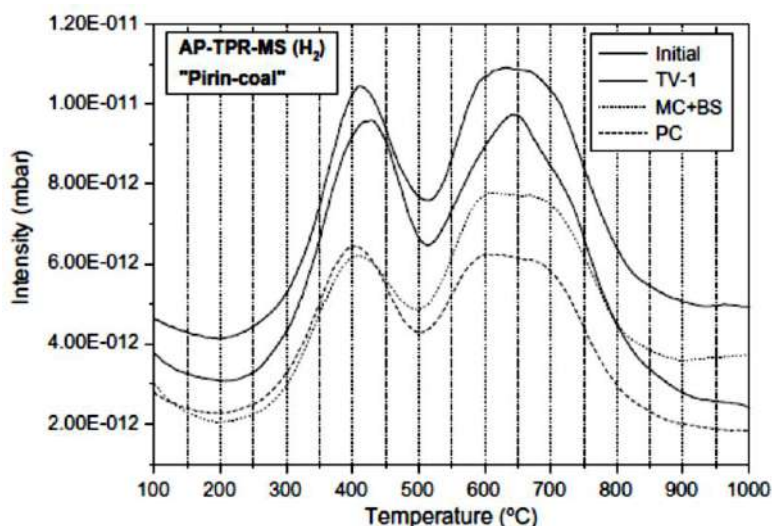
##### **IV. 4.1. Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на биодесулфуризирани местни и чужди високосернисти въглища посредством редукиращ пироллиз**

За проследяване на промените с органичната сяра и органичните серни функционалности бе използвана комбинация от различни детекционни системи, в т. ч. AP-TPR “on-line“ MS, AP-TPR “on-line“ с потенциометрична детекционна система и AP-TPR “off-line“ TD-GC/MS. На микробиални експерименти бяха подложени представителни средни проби суб-битуминозни въглища от мина „Пирин“, България, лигнитни въглища от мина „Марица Изток“, България и лигнитни въглища от мина „Кайрхан-Бейпазар“, Турция (Gonsalvesh et al., 2008). Пробите бяха предварително деминерализирани и депиритизирани. За провеждане на биодесулфуризация бяха използвани селектирани по отношение на органичните серни съединения микроорганизми, описани в Раздел III. Чисти култури от микроорганизми бяха получени от американската микробиална банка ATCC (American Type Culture Collection).

Сероводородните кинетограми на AP-TPR “on-line“ MS анализи на биотретирана проба „Пирин“ са представени на Фигура 22. Характерно за тях е наличието винаги на два преобладаващи пика с  $T_{max}$  около 400-420 °C и при 650 °C. За първият пик при 400-420 °C може да се твърди, че се дължи на присъствието на диалкил и алкил-арил сулфиди. При изходните и биотретираните въглища няма двусмислени указания за присъствието на тиоли и дисулфиди. Това заключение е направено на базата на моделни съединения. Вторият максимален пик в сероводородния профил (Фиг. 22) се отнася за присъствието на диарил и по-сложни тиофенови структури. Трябва да се отбележи, че профилите на всички биотретирани проби са едни и същи по вид и редуване на максималните температурни стойности на отделяне на йонните фрагменти. Следователно може да се обобщи, че проведените биообработки не нарушават въглищната матрица на пробите.



Повече информация за окислени серни видове може да се получи чрез пиролизно изследване в инертна атмосфера (He). На Фигура 24 са показани AP-TPR-MS кинетограмите в атмосфера на хелий за йонни фрагменти с  $m/z$  48 ( $\text{SO}^+$ ) и  $m/z$  64 ( $\text{SO}_2^+$ ): (A) за изходни въглища и биотретирани въглища с *Phanerochaeta Chrysosporium* (PC) гъбички; (B) за изходни въглища и за биотретирани въглища със *Sulfolobus Solfataricus* (SS) бактерии. Всички профили на тези анализи в инертна атмосфера се характеризират с два основни пика. Първият максимум при 250-280 °C се отнася за разпадането на органични сулфонови групи. Вторият пик се свързва с разпадането на диарил сулфоксиди и/или диарил сулфони. AP-TPR “off-line“ GC/MS анализите бяха съпроводени с малки количества летливи органични съединения, които в условията на редуционен пиролиз не се редуцират нито до  $\text{H}_2\text{S}$ , нито пък остават включени в кондензираните смоли по стените на реактора.



**Фигура 22.** AP-TPR/MS ( $\text{H}_2$ ),  $m/z$  (33 + 34) кинетограми на въглищна проба „Пирин“: изходни въглища, биобработени TV-1, MC+BS и PC.

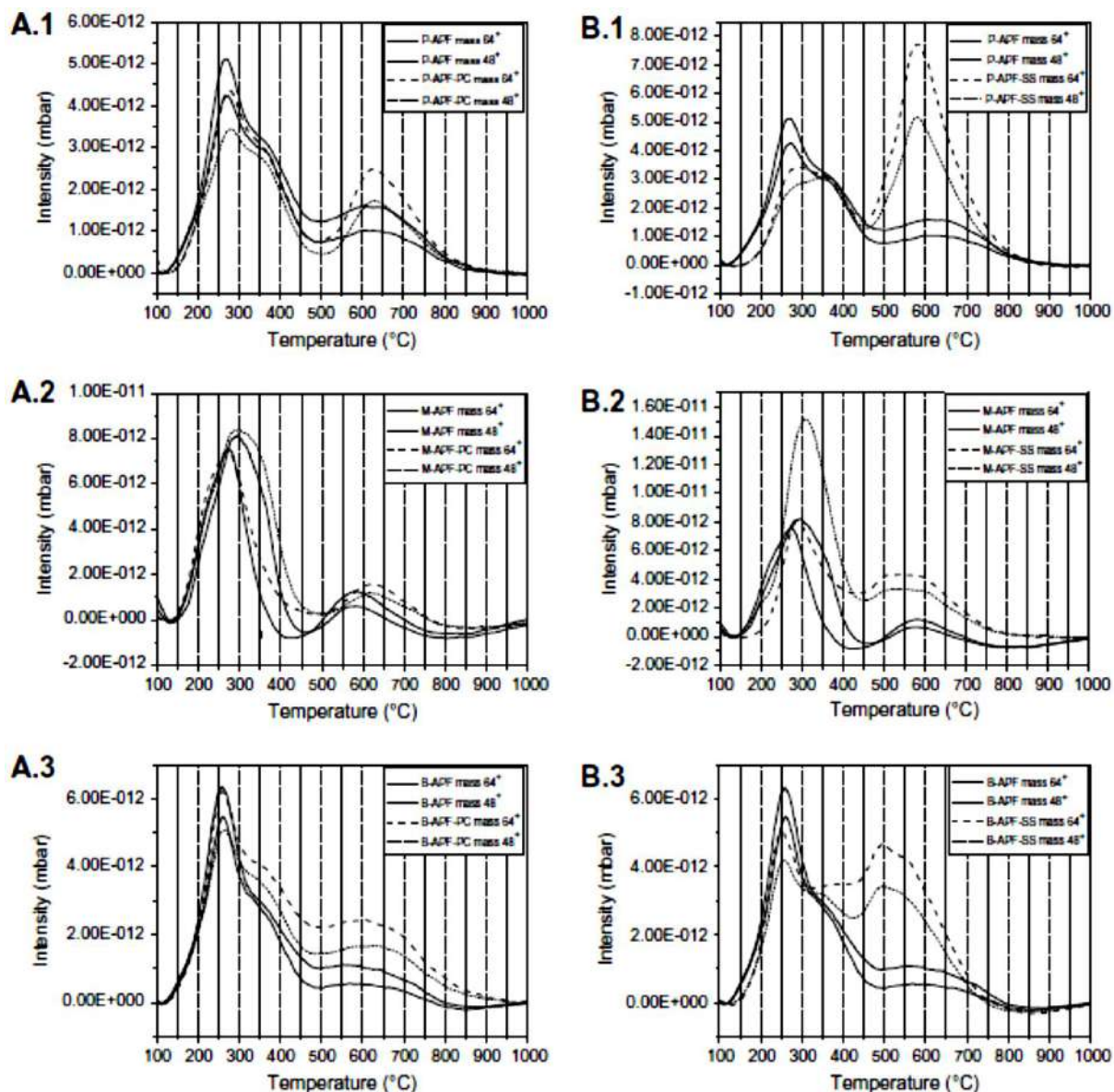
Тези летливи некондензируеми пиролизни газове бяха задържани в абсорбционни тубички и след охлаждане бяха изследвани чрез GC/MS техника, приложена успешно вече и при други изследвания на твърди изкопаеми горива (Marinov et al., 2005a; 2005b; 2005c). Получените пирограми след редуционен пиролиз с AP-TPR техника са доминирани от типични продукти на въглищен пиролиз, в т. ч. алкени/алкани ( $n\text{C}_6$ - $n\text{C}_{13}$ ), алкил-бензени ( $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ ), алкилнафталини ( $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{14}$ ), бифенили ( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$ ), феноли ( $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ ), нитрили и др.

Всички съединения бяха в някаква степен придружени от техни серосъдържащи аналози. Органичните серни съединения бяха определени посредством “off-line“ GC/MS техника, прилагайки възможностите на SIM анализа. GC/MS спектрите бяха количествено определени чрез използване на вътрешен стандарт (0.5 µg) бензен-d<sub>6</sub>. Някои от определените серосъдържащи летливи органични съединения са представени на Фигура 26. Освен споменатите серни съединения, по-висши техни хомолози бяха също регистрирани, а именно тетра/пента заместени тиофени и ди/три заместени бензотиофени. Поради много малките количества на гореспоменатите хомолози, големия им брой изомери и припокриване на сигналите, техните количества не бяха интегрирани. Определените чрез GC/MS техника серни съединения, изразени количествено в µg S/g въглища, са включени в Таблица 12. От показаното може да се направи заключение, че във всички биообработени проби присъства диметил сулфон, което се свързва с окисление на алифатната сяра при биодесулфуризацията. Тези данни са в съгласие с наблюденията на Van Hamme (2003), който предлага окислителен механизъм на протичане на биодесулфуризацияния процес на органичните серни форми.

**Таблица 12.** Сяра в органични съединения, определени чрез AP-TPR/GC-MS, µg/g .

Sulphur in organic compounds determined by AP-TPR/GC-MS, in µg/g					
No.	S compounds	Sample			
		Initial	TV-1	MC + BS	PC
1	Me-SS-Me	2.43	0.98	3.05	0.38
2	DiMe-Sulphone	0	0.50	0.19	0.24
3	Th	1.62	2.78	1.45	3.10
4	Me-Th	7.60	5.81	3.78	10.81
5	DiMe-Th	10.50	5.12	5.40	12.00
6	TriMe-Th	10	1.70	3.94	10.97
7	Bz-Th	4.60	3.32	1.65	1.71
8	Me-Bz-Th	0.80	1.80	0.18	0.77
	Total	37.55	22.01	19.64	40.15

Abbreviations: Me – methyl; Th – thiophene; Bz – benzo.



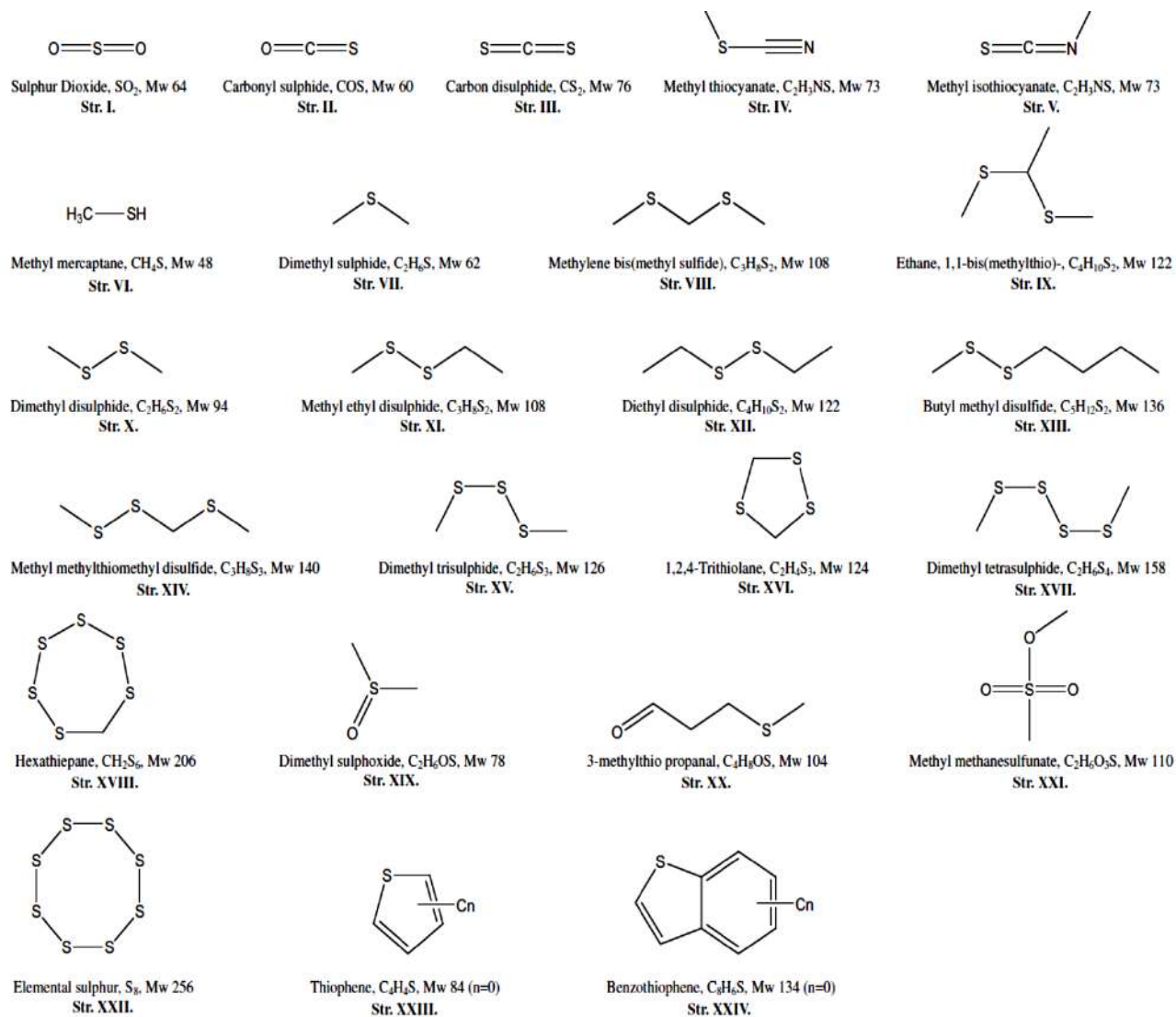
**Фигура 24.** AP-TPR/MS (He),  $m/z$  64 и  $m/z$  48 кинетограми на въглищни проби: (A) изходни въглища (APF), биотретирани с *Phanerochaeta Chrysosporium* (PC) фунги; (B) изходни въглища (APF), биотретирани със *Sulfolobus Solfataricus* (SS) бактерии.

### Заклучение:

- Биодесулфуризацията на въглища със селектирани гъбични препарати и смесени бактериални култури способства за 24% максимално понижение на органичните серни функционалности и до 79% понижение на неорганичната сяра.

- За биотретираните въглищни проби не бе регистрирано нарушение на въглищната матрица, при което бе определено незначително понижение на калоричните стойности, определени по метода на Channiwala (2002).

- AP-TPR “off-line“GC/MS изследване потвърди окислителния биодеструктивен механизъм при биодесулфуризация на въглища и превръщането на сложни серни съединения в сулфони и сулфоксиди.



**Фигура 26.** Структури на серосъдържащи органични съединения, определени с AP-TPR “off-line“ TD-GC/MS техника

#### IV. 4.2. Процедура за директно определяне на елементна сяра във въглища

За определяне на органичната сяра ( $S_o$ ) във въглища все още няма стандартизиран аналитичен метод и тя се изчислява по разлика от стойностите за обща сяра ( $S_t$ ) и ( $S_p + S_s + S_{el}$ ) (пиритна сяра,  $S_p$ ; сулфатна сяра,  $S_s$ ; елементна сяра,  $S_{el}$ ). По този начин всички неточности при директното определяне на  $S_t$ ,  $S_p$  и  $S_s$ , за които има стандартни методики (ASTM D-2492-02, ASTM D-3177-02), се акумулират върху определението на  $S_o$ . Освен това няма стандартизирана процедура за директно определяне и на  $S_{el}$ . За  $S_{el}$  в повечето случаи се смята, че тя се съдържа във въглищата в незначителни количества (0.03-0.17%), поради което, почти винаги тя не се отчита. Неопределената стойност за  $S_{el}$  се добавя негласно към стойността за  $S_o$ , изчислявана по разлика. При микробиалните десулфуризационни обработки  $S_{el}$  взема участие в протичащите процеси и се образуват допълнителни количества от нея за сметка на окисление на  $S_p$ , докато  $S_o$  остава непроменена. Ето защо за по-точно количествено определяне на  $S_o$  задължително трябва да се приложи достатъчно надеждна и проверена процедура за определяне на  $S_{el}$  в изходните и биотретираните въглища.

С ръководената от мен докторантка г-жа Ления Гонсалвеш бе разработена една стратегия за определяне на  $S_{el}$  в микробиално обработени въглищни проби (Gonsalvesh et al., 2010b). Български високосернисти въглища, в т.ч. суб-битуминозни въглища „Пирин“ и лигнити „Марица Изток“, и едни турски лигнити „Кайрхан Бейпазар“ бяха деминерализирани и депиритизирани, а след това бяха подложени на биообработки с микроорганизми „*Phanerochaeta Chrysosporium*„ и „*Sulfolobus Solfataricus*„. Предложена бе екстракционна схема, по която се оказа, че  $CHCl_3$  е по-добър разтворител за  $S_{el}$  в десулфуризираните проби в сравнение с *c-Hex* екстракция по литературни данни. Полученият резултат се обяснява с разликата в полярността на двата разтворителя или с обкръжението на  $S_{el}$ . **Предложената нова процедура за определяне на  $S_{el}$** , включва изчерпателна екстракция с хлороформ и следващ количествен анализ на екстрактите чрез инструментална течна хроматография HPLC с използване на колона с обърната фаза  $C_{18}$  (Gonsalvesh et al., 2011). Остатъкът от хлороформената екстракция бе изследван за  $S_{el}$  посредством AP-

TPR “off-line“ TD-GC/MS техника. Получени бяха много ниски стойности за съдържание на  $S_{el}$  (1.0 - 7.0  $\mu\text{g/g}$  даф проба) при различните въглища, което е категорично доказателство за превъзходство и ефективност на хлороформената екстракция при определяне на  $S_{el}$ . Чрез тази процедура най-високо съдържание на  $S_{el}$  бе установено за деминерализирани и депиритизирани въглищни проби (0.3% до 4.6% от  $S_t$ ), което може да се обясни с естествената атмосферна ерозия на съответните въглища. Като резултат на приложените биообработки, количеството на  $S_{el}$  бе понижено с 16-54%. Бактерилната култура *Sulfolobus Solfataricus* се оказва по-добър биодесулфуризационен агент по отношение на  $S_{el}$  с 0.1% до 34.6% десулфуризация повече за различните въглища в сравнение с *Phanerochaeta Chrysosporium*. При биотретиране със *Sulfolobus Solfataricus* бе достигната най-висока степен на десулфуризация 54% по отношение на  $S_{el}$ .

#### **Заключение:**

- Предложена е нова процедура за определяне на елементна сяра във въглища.
- Предоставена е нова възможност за получаване на по-достоверна информация за съдържанието на органична сяра във въглища и техни фракции. Чрез предложената нова методика се получават директни резултати и данните за съдържание на органична сяра във въглищата са по-точни.

#### **IV. 4.3. Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на биодесулфуризирани технологични проби от местни високосернисти въглища посредством редукиращ пироллиз**

Технологични проби от лигнити „Марица Изток“, мина „Трояново-Север“, и суб-битуминозни въглища от находище „Бобов Дол“, с оглед високото им серно съдържание и значимост за енергийната безопасност на страната, бяха избрани за провеждане на биодесулфуризационни обработки (Marinov et al., 2010a). В микробиалните експерименти бяха използвани микроорганизми от

вида *Acidothiobacillus ferrooxidans* и *Pseudomonas putida*, които са широко разпространени бактерии, използвани при биодесулфуризация на въглища. Известно е, че *Acidothiobacillus ferrooxidans* бактерия е ефективна само при отстраняване на пиритната сяра, докато *Pseudomonas putida* микроорганизми са способни също така да премахват и органичната сяра. Има оскъдни сведения за промените в екстрахираните органични продукти (битуми) и техните фракции при биодесулфуризация на въглища с гореспоменатите бактерии. Изследвания върху серните промени в твърди остатъци след битумна екстракция липсват. Това наложи да се проведат обстойни изследвания с пиролизни методи и да се проследят промените в съдържание на въглищното вещество и разпределенията на серните функционалности в твърди остатъци след битумна екстракция. Анализите проведени върху екстрахираните битуми и техни фракции посредством GC/MS техника не са разглеждани тук, тъй като **разтворимите продукти не са обект на изследванията в настоящия дисертационен труд.** Ще отбележа само, че GC/MS анализите на екстрахираните битуми и техни фракции не дадоха съществена информация относно серосъдържащите съединения. Необходимата информация бе получена при изследване на твърди остатъци след битумната екстракция чрез подхода на редуциращ пирилиз, приложен във варианти "on-line" с MS анализи и "off-line" с GC/MS анализи. От прегледа на TPR/MS кинетограмите след *Ps.putida*-B2 и *A. ferrooxidans*-F3 микробиално третиране на двете проби въглища се заключи, че е протекъл процес с едно добре изразено понижение в съдържанието на сулфидите, както и на самостоятелните алифатни, ароматни и смесени алифатни-ароматни сулфиди. MS кинетограмите на сероводородните йони с  $m/z$  34/33 онагледиха промените при прехода на простите тиофенови структури в по-сложни такива. Използването на AP-TPR "off-line" TD-GC/MS техника предостави допълнителна ценна информация за разпределението на класовете серни съединения в твърдите остатъци след битумна екстракция. В хроматограмите на пробите бяха определени типични продукти на въглищния пирилиз, в т.ч. двойки алкани/алкени ( $nC_6$ - $nC_{13}$ ), алкил бензени ( $C_6$ - $C_{10}$ ), алкил нафталини ( $C_{10}$ - $C_{14}$ ), бифенили ( $C_{12}$ - $C_{14}$ ), феноли ( $C_6$ - $C_{10}$ ) и др. придружени от техни серосъдържащи аналози. Последните бяха в преобладаващо количество, дължащо се на употребата на специфични за сярата абсорбенти.  $SO_2$  и

елементна сяра бяха също количествено определени (Таблица 13). Най-голямо количество на сулфиди бе установено в проба “Марица Изток“, което след обработка с *P.putida* B2 значително намалява. Сулфиди не бяха регистрирани при пробите от въглища “Бобов Дол“. Трябва да се отбележи, че общото количество на серосъдържащите съединения се понижава след биообработките и с двата вида микроорганизми. Разликите в биодесулфуризационния механизъм при двата вида бактерии може да обяснят различните промени с елементната сяра в биообработените проби. В случая на *A. ferrooxidans* -F3 биообработка на въглища „Бобов Дол“ появата на елементна сяра и нейното повишение се обяснява с окислителен механизъм, където  $S_{el}$  се произвежда и задържа. При *Ps.putida* -B2 третиране на лигнити „Марица Изток“ пък се наблюдава двукратно понижение в съдържанието на елементната сяра, но това не може да се отнесе към същия механизъм.

**Таблица 13.** Разпределение на класове серосъдържащи съединения в твърди битумни остатъци,  $\mu\text{g/g daf}$ .

Distributions of sulphur containing compound classes in solid residues, in  $\mu\text{g/g daf}$ .

Compound classes	Sample			
	M.East		B.Dol	
	Initial	M.East-B2	Initial	B.Dol-F3
Methylsulphocyanate	222.0	336.0	67.9	34.2
Sulphides	1728.0	1472.0	-	-
Thiophenes (Th)/ Alkylated Th	1152.2	1044.0	308.8	165.0
Benzothiophenes	740.0	1017.0	161.4	86.6
$S_8$ (elemental sulphur)	57.6	27.0	3.7	22.7
$SO_2$	760.2	372.0	173.0	76.0
Total	4660	4268	715	384.5

#### Заклучение:

- Редукционният пиролиз с AP-TPR техника, комбинирана в режим “on-line“ и “off-line“ с MS и GC/MS детекционни техники, дава възможност да се определят редица органични серосъдържащи класове съединения в твърди битумни остатъци.



- Установено е, че *A. Ferrooxidans* - F3 бактерия значително понижава съдържанието на пиритна сяра и слабо окислява въглищното органично вещество, което вероятно се дължи на отделените микробиални метаболити.

- *Ps.putida* - B2 бактерия повлиява на лигнитната органична маса и също въздейства на пиритната сяра, вероятно чрез образуване на някои метаболити.

#### **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**

Известно е, че повишаването на кислородното съдържане на въглищата подобрява ефективността на микробиалния процес. При едно следващо изследване, за да се повиши общия десулфуризационен ефект, изходните лигнитни въглища бяха подложени на **химични третириания, а след това и на микробиална десулфуризационна обработка** за по-пълно отстраняване на неорганичните и органични серни функционалности. На комбинация от химични и микробиални десулфуризационни обработки бе подложена средна технологична проба лигнитни въглища, доставена от находище „Марица Изток“ (мина Трояново-Север). Проведени бяха следните предварителни химични обработки: а) деминерализация; б) деминерализация и депиритизация; в) окисление при нагряване във въздушен поток. Микробиалната десулфуризация бе проведена с *Pseudomonas putida* бактерия. Приложен бе редукиционен пиролиз AP-TPR във вариант “on-line” с масспектрална техника (MS) за определяне на органичните серни функционалности и оценяване на промените с органичната сяра в резултат на обработките. Получените резултати могат да се обобщят в следното **заключение**:

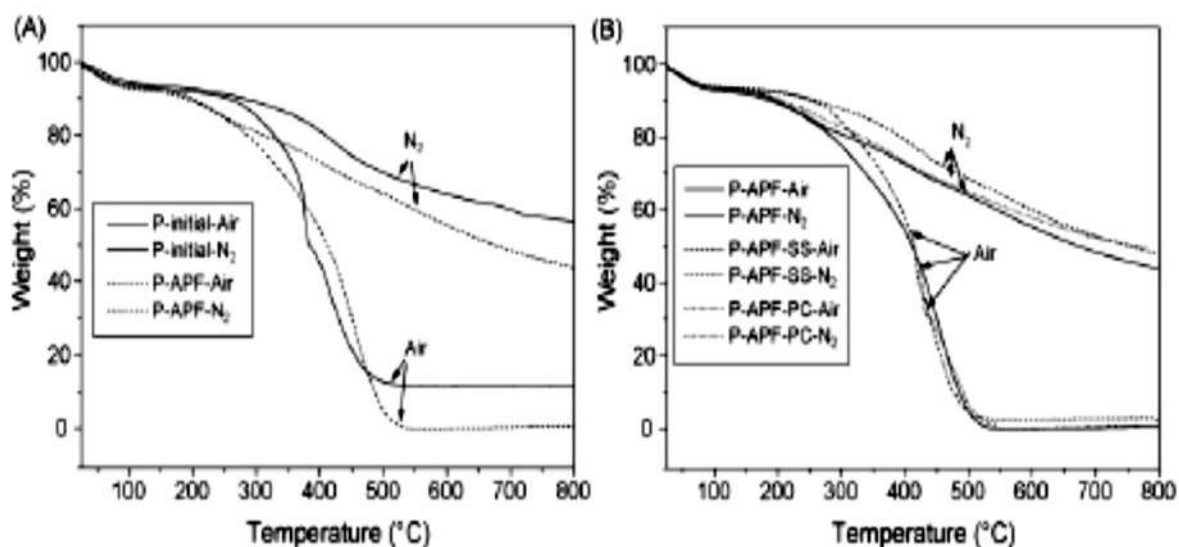
- В резултат на прилагане на комбинация от химични и микробиални десулфуризационни обработки върху лигнитни въглища е постигната максимална обща десулфуризация от 71%, пиритна десулфуризация от 90,6% и органична десулфуризация от 49,4%.

- Посредством AP-TPR “on-line” MS техника е направена качествена спецификация на широк набор от серни и смесени кислородсеросъдържащи функционални форми.

- Установено е понижение съдържанието на тиоли във всички окислени и биотретирани проби. Известно е, че тиолите могат да се окислят до дисулфиди при меки условия на окисление с въздушен кислород, докато при по-сурови условия, те се окислят до сулфонати.

#### **IV. 4.5. Изследване влиянието на микробиалните обработки върху горивните показатели на биодесулфуризиранни въглища**

Изследванията чрез редуциционен пиролиз позволиха да се проследят промените, които настъпват в органичната маса и серните функционалности след различни химични и биохимични обработки на твърди изкопаеми горива и дадоха възможност да се получат отговори на редица въпроси. **За практиката обаче е важно да се знае какво е влиянието на микробиалните обработки върху горивните показатели на биодесулфуризиранни въглища.** Термичните аналитични методи на термогравиметричен анализ (TGA) и диференциален термичен анализ (DTA) са ефективно средство за изучаване поведението на въглищата при изгаряне. Редица горивни характеристики могат да бъдат определени чрез горивните профили на TGA и DTA анализи. За целта на термичен анализ бяха подложени две високосернисти средни технологични проби от лигнити „Марица Изток“ и суб-битуминозни въглища „Бобов Дол“, и една средна проба от ръчно подбрани суб-битуминозни въглища от мина „Перник“. С тези въглищни проби бяха проведени биодесулфуризационни обработки с микроорганизми *Phanerochaeta Chrysosporium* (ME 446) (PC), *Sulfolobus solfataricus* (35091) (SS), *Pseudomonas putida* (B) и *Acidithiobacillus ferrooxidans* – (R, F). Получените резултати от термичните анализи (TGA/DTA) бяха използвани за предварителна оценка на възможните промени в поведението при изгаряне на биообработените въглищни проби (Marinov et al., 2010b). На Фигура 30 (A и B) са показани TG кривите на проба “Пирин“ във въздушна среда и в среда на N<sub>2</sub>.



**Фигура 30.** (А и В) TG криви на проба „Пирин“ във въздушна среда и в среда на азот.

Като цяло приложените биообработки имат комплексно влияние върху поведението на въглищата при изгаряне. Разликите в горивните профили на изходните и обработените въглища могат да се отнесат към структурни промени, протекли при микробиалните обработки и могат да се дължат на окислителния процес.

### **Заклучение:**

За биотретираниите проби са определени: (а) по-добри показатели за запалване; (б) незначително намаляване на калоричната стойност; (в) намаляване на пиковата температура за максимална скорост на тегловни загуби ( $T_{max}$ ).

От друга страна за биотретираниите проби е очевидно известно понижение на горимостта чрез: (а) повишаване на времето за изгаряне ( $t_q$ ); (б) повишение на крайната температура на изгаряне ( $T_{ec}$ ); (в) понижение на температурата на samozапалване ( $T_{sh}$ );

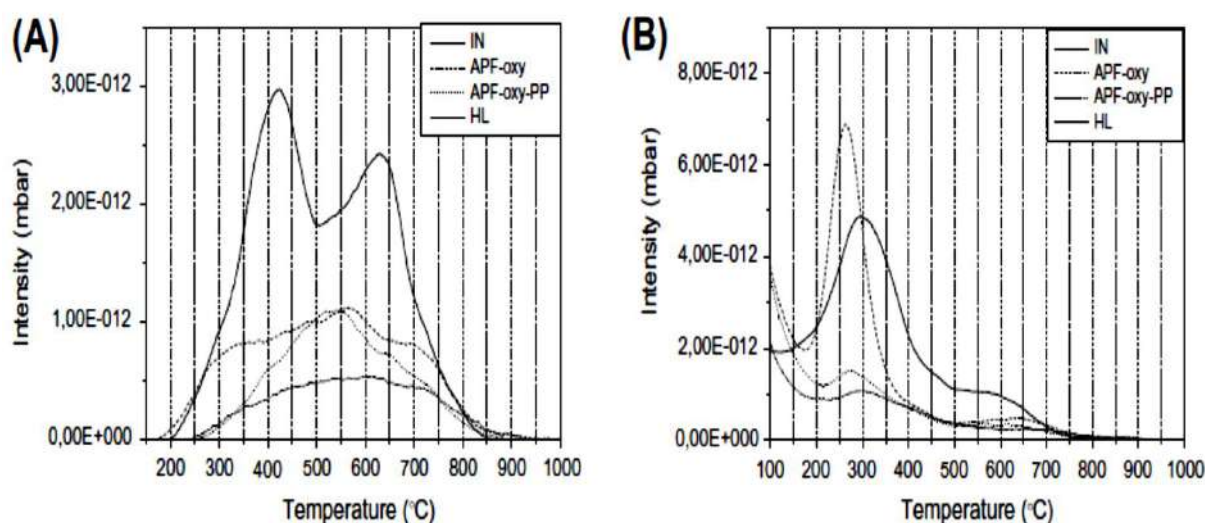
Понижаване температурата на samozапалване ( $T_{sh}$ ) след биообработките увеличава риска от спонтанно неуправляемо изгаряне, специално за „Марица Изток“ – В проба.

**Независимо от по-горе изброените недостатъци, ползите от намаление на серни емисии следва да се отчетат като сериозно предимство при една обща оценка на процеса на биодесулфуризация**

#### **IV. 4.6. Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на хумусоподобни продукти от биодесулфуризация на лигнитни въглища „Марица Изток“**

За изучаване ефекта от микробиална десулфуризация върху лигнити от находище „Марица Изток“ бе подбрана свежа средна проба технологични лигнитни въглища „Марица Изток“ от мина „Трояново – Север“. С цел повишаване на десулфуризацияния ефект пробата бе предварително подложена на химични обработки в т.ч. деминерализация, депиритизация и окисление с въздушен кислород. След това бе проведена микробиална биообработка с бактериалната култура *Pseudomonas putida*. Протоколът за биотретиране на лигнитни въглища от „Марица Изток“ с щам на бактерията *P. putida* продължава с обилно измиване с дестилирана вода на третираните въглища. На този етап се получава голям обем тъмнокафяв на цвят гъст разтвор. След подкисляване на разтвора с разредена HCl киселина се образува пухкава утайка (преципитат), напомнящ хумусни вещества. Значителното количество на този водоразтворим страничен продукт обоснова и специалния ми интерес към този материал. Директно приложени GC/MS анализи към разтворимата в органични разтворители част от хумусоподобния материал не дадоха никаква информация относно серосъдържащите съединения. Необходимата информация бе получена чрез прилагане подхода на редукционен пиролиз, изпълнен във варианти “on-line “ с MS анализи и “off-line“ с TD-GC/MS анализи (Gonsalvesh et al., 2013). Наличие на значителна прилика с хумусните вещества, получени от лигнити “Марица Изток”, позволи този водоразтворим материал да бъде наречен „хумусоподобен“ страничен продукт (“humus like”, HL). Той бе сравнен с хуминови киселини, получени от същата проба лигнити на Марица Изток (“humic acids”, HA). Изходната проба лигнити „Марица Изток“ бе означена като (IN проба), а деминерализирана, депиритизирана, окислена с въздушен кислород, проба и след това

обработена с *P.putilda* бактерия бе означена като APF-oxy-PP. Количеството на хумусния страничен продукт (HL) бе измерено като загуба в теглото на изходната проба лигнити и бе около 15-18 wt.% за проба APF-oxy-PP. AP-TPR “on-line”MS кинетограмите за йонни фрагменти с  $m/z$  34 и  $m/z$  64 са показани на Фигура 31. AP-TPR “off-line”TD-GC/MS експерименти бяха проведени за получаване на детайлна информация за серосъдържащите летливи органични съединения, които в изпълнените AP-TPR условия, оставаха нередуцирани до сероводород и не бяха задържани в катраненовъгленните фракции. Получените спектри бяха количествено интерпретирани чрез въвеждане на вътрешен стандарт от 3  $\mu\text{g}$   $d_4$ -thiophene. Получените резултати са включени в Таблица 16. От представените резултати става ясно, че приложените химични и микробиални обработки водят до значително нарастване количеството на летливите серосъдържащи съединения. Сред органичните серни съединения, регистрирани в изходната проба (IN), алифатната сяра е в най-големи количества, последвана от тиофенова сяра и кислородсеросъдържащи съединения. Текущи окислителни процеси протичат по време на биообработката с бактерията PP, където се регистрира значително нарастване на кислородсъдържащи съединения в сравнение на само химично обработената проба APF. Микробиалното третиране с PP бактерия способства за нарастване количеството на алифатни и ароматни съединения.



**Фигура 31.** AP-TPR-MS ( $\text{H}_2$ ) кинетограми на  $m/z$  34 (A) и  $m/z$  64 (B) проби.

По отношение на тиофеновите съединения, тяхното съдържание в HL проба е също значително по-високо в сравнение с пробата APF-оxу , обработена химично, но не и биологично с микроорганизма PP. Това повишение се дължи главно на нарастване количествата на моно-заместени и ди-заместени хомолози. Промените в незаместени тиофени са незначителни. Въпреки липсата на информация, отнасяща се за биотрансформация на тиофен чрез PP бактерии, основавайки се на предложените механизми за биотрансформация на VzTh и di-VzTh посредством PP бактерия, може да се направи следното допускане: Биотрансформацията на тиофен протича по окислителен механизъм, като се атакува въглеродния скелет на тиофеновите структури. Основание за това твърдение дават повишените съдържания на SO<sub>2</sub> и на тиофена. Алифатната сяра, регистрирана чрез AP-TP “off-line“ TD-GC/MS, е под формата на сулфиди, ди-, три- и тетрасулфиди. Тяхното съдържание също нараства във водоразтворимия продукт в сравнение с проба APF-оxу. Сравнявайки HL страничен продукт с хуминовите киселини от лигнити „Марица Изток“ (HA) могат да бъдат забелязани значителни разлики по отношение на пропорциите на серосъдържащите летливи съединения, както и значителни прилики в регистрираните серни видове.

### **Заключение:**

Оценени са качествено и количествено промените с органичната сяра в средна проба технологични лигнитни въглища „Марица Изток“ в резултат на микробиално третиране с *Pseudomonas putida* микроорганизми, прилагайки редукционен пиролиз с 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. В резултат на това значителна част от органичната сяра се трансформира във водноразтворимо състояние, което е силно летливо при приложените AP-TPR условия. Действащият десулфуризационен механизъм е окислителен. Трансформацията на VzTh и Th по време на обработките може да протече чрез S-атом окислителен механизъм или чрез C-атом окислителен механизъм. Все пак C-атом окислителният механизъм трябва да се счита като доминиращ. Тъй като хумосоподобният страничен продукт (HL)

проявява външно сходство с хуминовите вещества (HA), той е сравнен с хуминови киселини, получени от същата въглищна проба. Чрез AP-TPR анализи бяха определени разликите в пропорциите на регистрираните серни видове.

**Таблица 16.** Серосъдържащи органични съединения, определени чрез AP-TPR “off-line” TD-GC-MS, в  $\mu\text{g S/g daf}$ .

Sulphur in organic compounds determined by AP-TPR “off-line” TD-GC/MS, in  $\mu\text{g S/g daf}$ .

Compounds	Formula	Mw	Samples				
			IN	APF-oxu	APF-oxu-PP	HL	HA
Sulphur dioxide	SO <sub>2</sub>	64	592.8	1862.3	240.2	5882.9	80.0
Carbonyl sulphide	COS	60	-	-	-	29.3	0.0
$\Sigma$ of O-S containing compounds			592.8	1862.3	240.2	5912.2	80.0
Dimethyl sulphide	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	62	-	-	-	-	86.0
Dimethyl disulphide	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	94	400.5	23.0	166.7	520.7	84.2
Dimethyl trisulphide	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>3</sub>	126	335.1	18.2	156.1	344.7	22.7
Dimethyl tetrasulphide	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>4</sub>	158	47.9	1.2	25.4	342.9	0.0
$\Sigma$ of aliphatics			783.5	42.4	348.2	1208.3	192.9
Elemental sulphur	S <sub>8</sub>	256	26.1	7.3	1.8	71.1	0.0
Methyl thiocyanate	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NS	73	-	7.8	2.9	100.5	41.8
Methyl isothiocyanate	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NS	73	-	1.1	2.0	122.9	0.0
Thiazole	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NS	85	-	-	-	45.0	0.0
$\Sigma$ of N-S containing compounds			0.0	8.9	4.9	268.4	41.8
Thiophene	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	84	46.1	50.3	71.7	23.3	22.9
Thiophene-C1	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	98	348.7	103.4	143.5	2623.8	119.2
Thiophene-C2	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	112	195.3	28.7	113.6	1010.1	46.4
Thiophene-C3	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	126	60.2	2.4	20.8	92.4	5.3
$\Sigma$ of thiophenes			650.3	184.7	349.7	3749.5	193.9
Benzothiophene	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> S	134	9.6	50.8	44.6	442.2	8.4
Benzothiophene-C1	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> S	148	3.2	7.7	5.5	415.9	4.6
Benzothiophene-C2	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> S	162	0.0	4.0	3.1	80.6	0.0
$\Sigma$ of benzothiophenes			12.8	62.5	53.2	938.7	13.0
$\Sigma$ of all			2065.4	2168.0	998.0	12148.2	521.6
Re <sup>20</sup> (wt.%)			4.5	7.2	4.2	29.6	1.8

Re<sup>20</sup> is S<sub>org</sub> as a part from S<sub>0</sub> (on dry, ash free basis)

#### **IV. ГЛАВА 5. Изследване на органичната маса на хуминови киселини от български лигнити и от турски леонардит посредством редукионен пиролиз**

Хуминовите киселини (ХК) са обект на засилен интерес след успешното им прилагане при производство на селскостопански торове. Значението на ХК нарасна и от възникването на екологични проблеми при изгаряне на въглища и търсене на алтернативно приложение на лигнитите в икономиката, в т.ч. за производство на хумусни препарати, адсорбенти, почвени подобрители и др. Необходими са нови познания за ХК, особено за състава на тяхната органична част. Налице вече бяха някои резултати за успешно изследване на въглища по отношение на серни функционалности и органична маса с техника на редукионен пиролиз AP-TPR, комбинирана с потенциометрична детекция и GC-MS детекционна техника. Това обстоятелство провокира научния ми интерес да приложа към изследванията на ХК метода на редукионен пиролиз AP-TPR, комбиниран с потенциометрична и с GC-MS детекционни техники. При проведеното начално пиролитично изследване на ХК бе приложена GC-MS детекционна техника, свързана "on-line" с AP-TPR инсталация (Stefanova et al., 2003). За интерпретация на получените резултати с потенциометрична детекция послужиха данните за специфичните температури на моделни съединения, използвани при изследването на въглищни проби. Резултатите от AP-TPR потенциометрична детекция и AP-TPR-GC-MS "on-line" дадоха основание получения AP-TPR профил да бъде разделен на две области: - алифатна, за диалкилсулфиди и ароматни-алифатни сулфиди и втора част, за чисти ароматни и сложни тиофенови структури, както и за сулфоксиди и сулфони. Редукцията при AP-TPR анализите бе придружена с отделяне на въглеводороди при 450 °C и ароматни съединения при 650 °C. В по-ниската температурна област (250 °C - 500 °C) бяха регистрирани с GC-MS анализи следните серосъдържащи органични съединения: CH<sub>3</sub>SH (MeSH), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH (EtSH), тиофен и негови метиленови хомолози (Me-Th).

#### **Заклучение:**

- За първи път бе приложен редукионен пиролиз с AP-TPR техника за изучаване на органичната сяра в хуминови киселини.



- Показано бе присъствието на диалкил сулфиди, сулфоксиди и сулфони. Сулфати и сулфонати не бяха регистрирани, тъй като при предварителната деминерализация с минерални киселини, те бяха отстранени заедно с пиритната сяра и карбонатите.

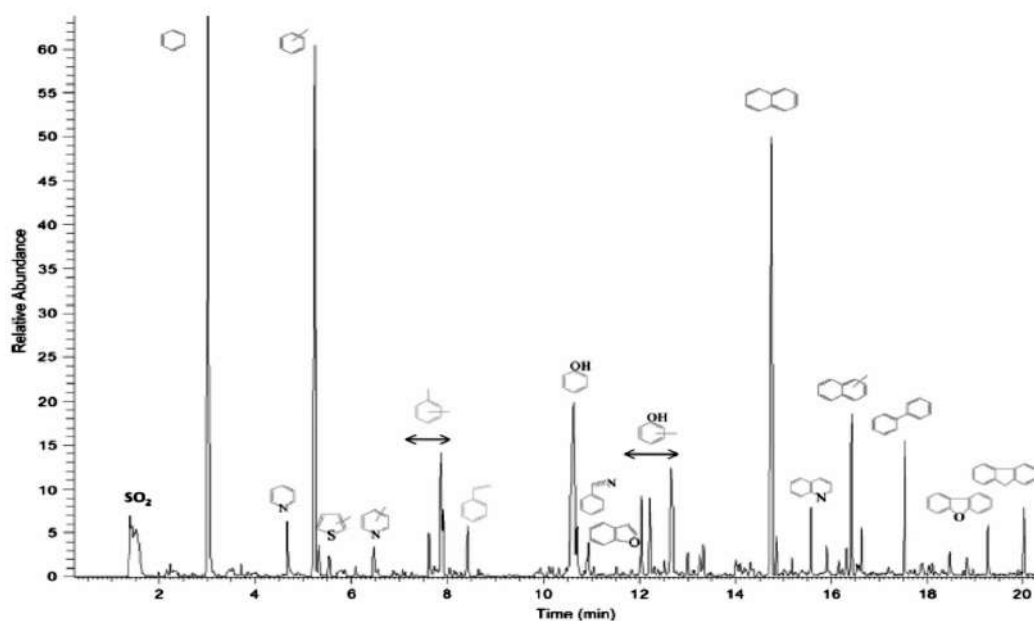
При следващи изследвания на органичната маса на лигнитни ХК бе приложена подобрена техника за редуционен пиролиз AP-TPR с комбинирана TD-GC/MS “off-line” детекция за качествено/количествено определяне на органичните съединения. На такова изучаване бяха подложени лигнитни ХК от мини „Марица Изток“ и „Станянци“ , които са с близка геоложка възраст от периода на Миоцен (Stefanova et al., 2016A). На фигура 35 е показана GC/MS хроматограмата на пиролизат от високотемпературната област. Прави впечатление големия брой индивидуални съединения, появяващи се със свои пикове върху хроматограмите на анализирани хуминови киселини с “off-line” TD-GC/MS техника, за разлика от предишното изследване на ХК с “on-line” MS техника. В резултат на AP-TPR “off-line” TD-GC/MS анализи бяха определени редица класове съединения в пиролизатите на хуминовите киселини (Таблица 18). Въз основа на определените относителни съдържания на съединенията, бе построена диаграма тип „паяжина“ на Фигура 36. Тя онагледява особеностите на двете проби лигнитни ХК. В тази диаграма са корелирани съдържанията на алифатните съединения (№1 от Таблица 16), ароматните съединения (№2 + №6), кислород съдържащите съединения (№3 + №4 + №5) и N-, S- съдържащите съединения (№7+№8+№9). Визуализирането на изброените по-горе класове съединения позволи да се направи следното обобщение:

- (а) Високо преобладаване на ароматни структури в пиролизатите на ХК;
- (б) Ниско съдържание на въглеводороди;
- (в) Присъствие на N- и S- хетероатомсъдържащи съединения.

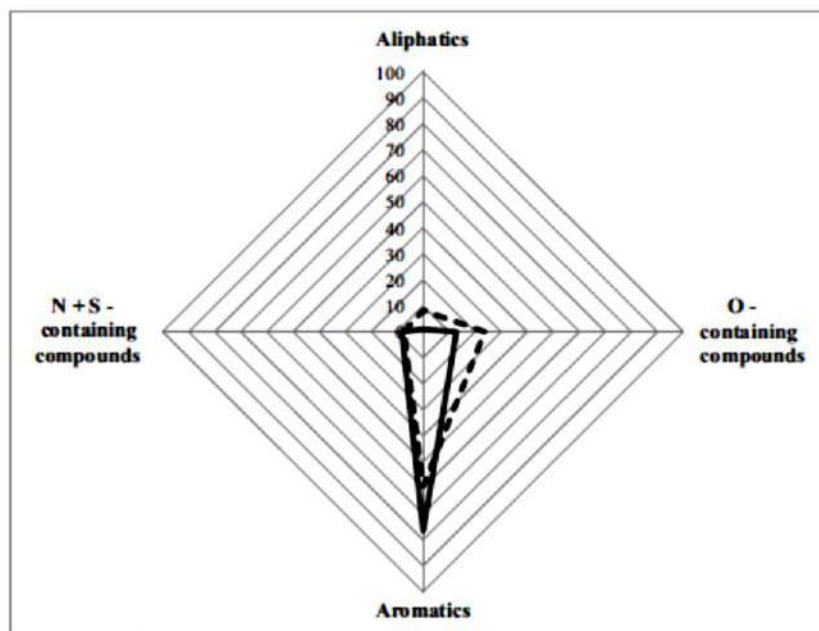
ХК „Марица Изток“ се отличават от ХК „Станянци“ с повишено относително съдържание на фенолни структури, особено метокси феноли (Таблица 18). Бяха получени недвусмислени доказателства, че въглехидратите и продукти от тяхната микробиална промяна все още присъстват в ХК, особено характерно за ХК „Станянци“, и е възможно тяхното проследяване чрез AP-TPR техника.

**Таблица 18.** Количествени съдържания на регистрирани съединения, отделени при редукионен пиролиз на лигнитни хуминови киселини.

No.	Compounds	Humic acids			
		Maritza-East		Stanjanci	
		$\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$	rel.%	$\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$	rel.%
1	n-Alkenes/n-alkanes, i.e. $n\text{C}_6\text{-}n\text{C}_{14}$	4672	8.4	526	1
2	Alkylbenzenes, i.e. $\text{C}_6\text{-C}_{10}$	25,892	46.3	33384.7	60.7
3	Furans/benzofurans/dibenzofurans	496	0.9	2574.1	4.7
4	Phenols, i.e. $\text{C}_6\text{-C}_8$	11,226	20.1	4360	7.9
5	Methoxy phenols	1504	2.7	110.7	0.2
6	Naphthalenes/biphenyls/fluorenes	7350	13.1	8719	15.9
7	Di-/trisulphides	1280	2.3	750.8	1.3
8	Thiophenes	2526	4.5	1546.6	2.8
9	Nitrogen containing compounds	345	0.6	2249	4.1
10	Sesquiterpenoids	352	0.6	-	-
11	Products of carbohydrates degradation	300	0.5	763.2	1.4
	Total	55,940	100	54,980	100



**Фигура 35.** Състав на пиролизат от хуминови киселини „Станянци“ за високо-температурната област ( $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



**Фигура 36** Диаграма тип „паяжина“ на данните от AP-TPR “off-line” TD-GC/MS анализи (плътна линия – ХК „Станянци“; пунктирна линия – ХК „М.Изток“).

Резултатите от редуционния пиролиз AP-TPR показаха, че изходните материали на ХК „Станянци“ значително се различават от тези на ХК „Марица Изток“. Получените резултати от проведените изследвания доведоха до следното **заклучение**:

- За ХК „Марица Изток“ е характерно преобладаващо структуриране с лигнинови структури от иглолистна растителност, докато в органичната маса на ХК „Станянци“ са включени силно микробиално преработени въглеhidрати.

- От химична гледна точка и двата вида Mioценски хуминови киселини са изградени от структурни единици с 1-2 ароматни кондензирани или съчетани пръстена.

- За индустриалното приложение на хуминови киселини от „Марица Изток“ и „Станянци“ трябва да се има в предвид високото съдържание на хетероатомсъдържащи съединения (N и S) и тяхното въздействие върху околната среда при прилагане на препарати, произведени на тяхна основа.

При следващи пиролитични изследвания на ХК бяха сравнени изследвания на лигнитни ХК с резултатите от аналогични пиролитични изследвания на хумовитренови (ХВ) литотипи от същите лигнити „Марица Изток“ и ХК от турски леонардит. Леонардитът представлява концентрирана форма на хуминови и фулво киселини и е форма на природни високоокислени лигнити. Анализите на редукиционен пиролиз с AP-TPR техника, съчетана „off-line“ с TD-GC/MS детекционна апаратура, осигуриха разнообразна качествена и количествена информация на молекулно ниво за неекстрахируемата част на органичното вещество на изследваните образци ХК. В Таблица 19 са групирани количествените резултати от всички класове съединения, регистрирани в пиролизата на леонардитните ХК. Основните компоненти в пиролизните димни газове от термичната деструкция на ХК са бензени и техни алкилирани хомолози, които са около 40% от всички регистрирани компоненти. Най-общо, алкил ароматните съединения се считат като продукти на хумификацията на първични растителни материали и микробиални метаболити, които образуват скелетните конструкции на хуминовите вещества. Линейните въглеводороди  $n-C_6 - n-C_{14}$ , в т.ч. мононенаситени ( $n$ - алкени) и наситени ( $n$ - алкани) са втората група класове съединения по регистрирано количествено присъствие в ХК. Алкилирани нафталини са определени само във високотемпературната област  $550^{\circ}C - 950^{\circ}C$ , където полициклични ароматни съединения (PACs) с по-висока степен на кондензираност не бяха регистрирани.

С нарастване на пиролизната температура при редукиционния анализ, алкилираните ароматни съединения постепенно се заместват от фенолни структури, което е логично с оглед високото кислородно съдържание в изходния леонардит. В идентифицираните фенолни структури ванилиловите феноли в т.ч. фенол-2-метокси и метил-2-метокси феноли са преобладаващи. Освен фенолните структури, регистрирани са също фурани и бензофурани, които в количествено съотношение са много по-слабо представени в сравнение с фенолите. Качествено и количествено също са определени N- и S-съдържащи органични съединения. Масспектрометрично определените серни съединения, включват в себе си сяра в мостова и циклична форма. Регистрираните серни съединения са линейни и алафатни полисулфиди

(диметил дисулфид и диметил трисулфид) и циклични серни съединения (тиофени и бензотиофени), които са измерени в сравними количества.

**Таблица 19.** Количествено определени класове съединения в пиролизни газове от редуционен пиролиз на ХК от леонардит ( $\mu\text{g}$ ).

Compound classes	Content	
	$\mu\text{g}$	$\text{mg/gC}_{\text{org}}$
<b>Aliphatic:</b>		
n-Alkenes/n-Alkanes	220.0	11.0
<b>Monoaromatic:</b>		
Benzenes	525.8	26.3
<b>Diaromatic:</b>		
Biphenyls	33.6	1.7
Naphthalenes/Acenaphthylenes	168.4	8.4
<b>Oxygen containing:</b>		
Phenols	206.5	10.3
Methoxy phenols	55.5	2.8
Furans/Benzofurans	6.4	0.3
<b>Sulphur containing:</b>		
Di/Tri Sulphides	24.0	1.2
Thiophenes/Benzothiophenes	27.0	1.4
<b>Nitrogen containing:</b>		
Benzonitriles	1.4	0.1
Indoles	3.4	0.3
Quinolines	4.0	0.2
<b>Total</b>	<b>1276.0</b>	<b>63.8</b>

### Заклучение:

Редуционният пиролиз с AP-TPR “off-line” TD-GC/MS техника може ефективно да бъде използван 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, торфове, седименти и др. Така с този аналитичен подход в значителна степен могат да бъдат установени особеностите в химичния състав на по-горе изброените природни материали.

#### IV. ГЛАВА 6. Пиролитично изследване на органичната маса на лигнитите „Станянци“

Редукционният пиролиз с AP-TPR “off-line” TD-GC/MS техника бе приложен за изучаване на молекулно ниво на лигнитите от мина „Станянци. При това изследване пиролизните газове от TPR реактора бяха задържани в две метални тубички, напълнени с абсорбент „Tenax“. Първата абсорбционна тубичка бе използвана за летливите пиролизни газове в нисък температурен интервал от 250 °C до 550 °C, а втората тубичка, за високия температурен интервал от 550 °C до 950 °C. Ниско- и високотемпературните пирограми показаха разделяне на една сложна смес от алифатни, ароматни и слабо полярни съединения, получени в хода на редукционния пиролиз. Тези съединения може да съществуват в изходните въглища, но е възможно да са образувани и от вторични реакции, независимо от предприетите мерки за ограничаването им. Идентификацията на групи съединения и отделни съединения бе проведена по характерни йони с т.н. SIM техника:  $m/z$  57- *n*-алкани;  $m/z$  183 – симетрични изопреноиди;  $m/z$  91, 105, 119 – алкил бензени;  $m/z$  94, 108, 122 – феноли;  $m/z$  84, 98, 134, 148 – тиюфени/бензотиюфени;  $m/z$  128, 142 – нафталини;  $m/z$  154, 166 – бифенил, флуорен;  $m/z$  96, 118, 132, 146 – фурани/бензофурани;  $m/z$  94,  $m/z$  126 – диметилди- и трисулфиди;  $m/z$  108, 124, 138 – метокси феноли;  $m/z$  79, 93, 107 – пиридини;  $m/z$  103 – бензонитрили;  $m/z$  198, 200, 202, 204 – сескитерпеноиди. Идентифицираните съединения бяха количествено определени с вътрешен стандарт, 3  $\mu$ g деутериран тиюфен (Th-d<sub>4</sub>). Концентрациите на всички класове съединения, регистрирани в пиролизатите, са представени в Таблица 21. Получените резултати за различните класове съединения от AP-TPR “off-line” TD-GC/MS изследване на лигнитите „Станянци“ могат да се обобщят в следното **заключение**:

- В целия температурен диапазон от 250 °C до 950 °C най-голямо е съдържанието на алкил бензените, в т.ч. C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>. Те съставляват най-голяма част (44%) от всички регистрирани летливи продукти. В нискотемпературната област (250°C - 550°C) разпределението им е доминирано от толуен, докато бензен преобладава във високотемпературната област (550 °C - 950 °C).

- Линейните въглеводороди  $nC_6$ - $nC_{15}$ , които са втори по съдържание (21.7%) в изследваните лигнити, в т.ч. двойки  $n$ -алкени/ $n$ -алкани, са идентифицирани само в ниския температурен диапазон ( $250^{\circ}C$  -  $550^{\circ}C$ ), като късоверижните алифатни съединения, преобладават в пирограмата. Също така бяха установени и симетрични изопреноиди, в т.ч. регулярни изопреноиди  $iso-C_{14}$ ,  $iso-C_{15}$  и  $iso-C_{16}$ .

- Нафталини, бифенили, аценафталени, флуорени и техни алкилирани хомолози са регистрирани във високата температурна област ( $550^{\circ}C$  -  $950^{\circ}C$ ).

- Моно- и диароматни структури, в т.ч. алкилирани бензени и нафталини, са придружени от значителни количества на техните серни аналози, в т.ч. тиофени/бензотиофени (7 %). Установени са също така и алифатни S-съдържащи съединения, в т.ч. диметилди- и диметилтрисулфиди.

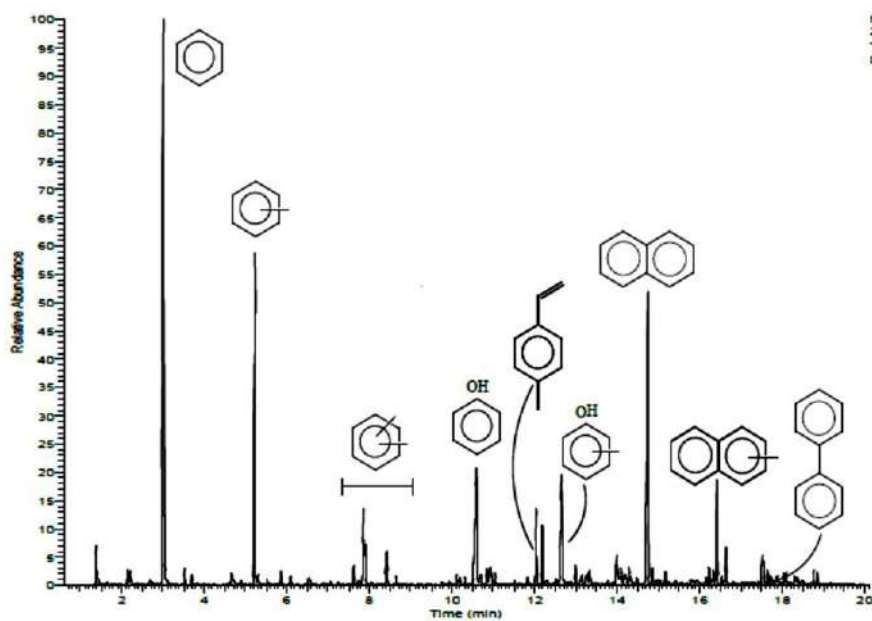
- С повишение на пиролизната температура алкил ароматни съединения се придружават и от заместени фенолни структури, сред които преобладават ванилилови феноли, в т.ч. 2-метокси и метил-2-метокси феноли.

- В нискотемпературна област  $250^{\circ}C$  –  $550^{\circ}C$  са регистрирани и набор от сескитерпеноиди, в т.ч. дихидрокуркумен, седран, купарен, кадинатриени и кадален.

- Усъвършенстваната система за определяне на серните функционалности във въглища чрез AP-TPR “off-line” TD-GC/MS инструментална техника, с успех може да бъде приложена за определяне на молекулно ниво на съдържащите се индивидуални химични съединения във въглища, техни продукти и подобни твърди нелетливи и частично разтворими органични материали.

**Таблица 21.** Концентрации на класове съединения в пиролизати от лигнити „Станянци“, определени чрез редукионен пиролиз AP-TPR “off-line” TD-GC/MS.

No	Compounds	Content	
		$\mu\text{g g}^{-1}$ Corg	%
1	<i>n</i> -Alkenes/ <i>n</i> -Alkanes, i.e. $n\text{C}_6$ - $n\text{C}_{15}$	4 769.7	21.7
2	Alkylbenzenes, i.e. $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$	9 674.0	44.0
3	Furanes/Benzofuranes/Dibenzofuranes	220.4	1.0
4	Phenols, i.e. $\text{C}_6$ ± $\text{C}_8$	1 858.2	8.4
5	Methoxy phenols	1 386.6	6.3
6	Naphthalenes/Biphenyls/Fluorenes	1 788.0	8.1
7	Dimethyl di-/trisulphides	578.1	2.6
8	Thiophenes/Benzothiophenes	1 534.9	7.0
9	Nitrogen containing compounds	104.3	0.5
10	Sesquiterpenoids	92.7	0.4
	<b>Total</b>	<b>22 006.9</b>	<b>100</b>



**Фигура 39.** GC/MS хроматограма на високотемпературен (550 °C- 950 °C) пиролизат от лигнити „Станянци“.



- При изследване на лигнитни въглища „Станянци“ от 40 mg изходно вещество бяха идентифицирани голям брой индивидуални органични съединения, което е важна стъпка в посока анализ на такива сложни природни обекти.

#### **IV. ГЛАВА 7. Изследване посредством редукиционен пиролиз на органичното вещество в продукти от излугване на лигнити „Марица Изток“ и „Станянци“**

Въглищата създават множество екологични проблеми при добив, съхранение, изгаряне и складиране на отпадни продукти от добив и експлоатация. Самите въглищата не са канцерогенни и мутагенни, но водоразтворимите органични вещества от лигнитите са източник на вещества със значително изразена мутагенност. Дългогодишни проучвания в национален и международен мащаб описват, че те могат да бъдат опасни за човешкото здраве. Приемането чрез питейната вода на ниски концентрации на органични съединения, излужени от лигнити, е един от вероятните факторите в етиологията на т.н. болест „Балканска Ендемична Нефропатия“ (BEN). Известно е, че продължителната употреба на т.н. „кладенчова“ питейна вода в регионите на Северозападна България е една от вероятните причини за етиологията на болестта на региона, BEN. Понастоящем липсва информация за това, кои и в какво количество вредни за човешкото здраве органични вещества се излугват в почвите от дъждове и други хидромелиоративни дейности за области в близост до находища на въглища от нисък ранг (лигнити). Съдържанието на излужените неорганични вещества се следи (Наредба № 8, 2004), докато органичните примеси са слабо изучени. До сега в България не са провеждани системни проучвания с такава насоченост, което определя актуалността на предлаганите изследвания. Те могат да се отнесат към едно ново направление в науката, т. н. „медицинска геология“.

Публикуваните с отличен международен отзвук резултати за изследване на въглища и техни твърди, неразтворими и слабо летливи продукти чрез метода на редукиционен пиролиз, приложен във вариант AP-TPR “off-line” TD-

GC/MS, дадоха основание да бъде приложен същия подход и за въглищни лихати.

Проведени бяха изследвания с два вида лигнитни въглища със сходна геоложка зрялост, съответно от мини „Марица Изток“ и „Станянци“. Подготвени бяха водни екстракти, които бяха лиофилизирани и получените сухи лихатни фракции, набогатени със съединения, съдържащи N-, S- и O-функционални групи, бяха подложени на подробни анализи. За тази цел бе проведено едно предварително хроматографско разделяне по разтворимост на получените лихати. На пиролитично изследване посредством редукиционен пиролиз бяха подложени неразтворимите остатъци на лихатите след екстракция с ацетон. По този начин, прилагайки подхода на редукиционен пиролиз с AP-TPR техника и с “off-line” TD-GC/MS детекция, **можаха да се проследят органичните компоненти на молекулно ниво в пиролизните газове от лихатните фракции на български лигнити, което до сега не бе правено.** Съдържащите се органични съединения бяха идентифицирани чрез „off-line“ TD-GC/MS техника и количествено определени посредством вътрешен стандарт деутериран тиофен (Th-d<sub>4</sub>). Получените резултати са нормализирани към изходен лигнит в mg/kg и са изложени в Таблица 22. Десет серии органични съединения са проследени и са идентифицирани следните съединения: алифатни, в т.ч. *n*-C<sub>6</sub>÷ *n*-C<sub>14</sub>, моно ненаситени и наситени двойки, бензен, алкилирани бензени, стирени, нафталини, флуорени, аценафтилен; O-съдържащи съединения в т.ч. феноли, метокси феноли, фурани, бензофурани; S-съдържащи съединения, в т.ч. сулфиди, тиофени, бензотиофени; N-съдържащи съединения, в т.ч. пироли, пиридини, бензонитрили и др. Значителна част от сескитерпеноидите бе идентифицирана и в двата лихата, ~ 20 отн.%. Установено бе голямо разнообразие на ненаситени и наситени двойки сескитерпеноиди, но най-голямо бе съдържанието на лонгифолен /изолонгифолен (M<sup>+</sup> 204, *m/z* 95, 100 %), α-седрен (M 204, *m/z* 119, 100 %); купарен (M<sup>+</sup> 202, *m/z* 132, 100 %), кадален (M<sup>+</sup> 198, *m/z* 183, 100 %) и др. Във високотемпературната област на пирограмите бе регистрирана и елементна сяра. Количественото разпределение в относителни % на посочените по-горе серии органични съединения показва, че алкил бензени, в т.ч. C<sub>6</sub> – C<sub>10</sub>, са основните компоненти в пирограмата на лихати „Станянци“ (30.8 отн. %).

При лихати от лигнити „Марица Изток“ сумата от бензени, алкил бензени и PAHs е около 10 % или пресметнати към количество проба от изходен лигнит това е равно на 30.5 mg/kg лигнит (Marinov et al.,2020).

**Таблица 22.** Класове органични съединения, определени в пиролизните газове от редуционен пиролиз на лихати от лигнитни въглища „Марица Изток“ и „Станянци“, в mg/kg.

Serie	Leachable	
	ME	Stan
Hydrocarbons	0	0.86
Phenols	27.64	11.37
Benzenes/Alkyl benzenes	5.47	23.56
Methoxy phenols	7.06	5.79
Furans	1.98	0.09
PAHs	5.46	13.8
Residue of saccharides	0.75	0.14
Sesquiterpenoids	11.38	16.6
S-containing compounds	0.14	1.11
N-containing compounds	0	3.27
Total, in µg	59.88	76.58
Normalized in mg/kg lignite	30.5	32.8

Алкил бензените бяха разгледани като продукт на хумификацията на първичните растителни материали и микробиалните метаболити. Най-голямото количество на феноли, половината от общото количество на летливите, 46.2 % , бе определено за пиролизата на лихат „Марица Изток“, докато при лихат „Станянци“ не бе наблюдавана промяна на фенолите по отношение на изходните лигнити. Тук трябва да се отбележи, че присъствието на фенол и негови производни в подземни води би могло да бъде сериозна опасност за здравето на хората. В същия пиролизат на лихат „Марица Изток“ във високата температурна област на пирограмите бяха регистрирани и забележими количества на фурани с преобладаване на фурфурал. В пиролизните газове от двата лихата бяха определени значителни количества от полициклични ароматни въглеводороди (PAHs). В законодателството на страната ни (Regulation №Н-4/2012, 2013) има ограничения за количествата на 2-3

цикличните PAHs в повърхностните и подпочвени води, в т.ч. за аценафтен, аценафтилен, флуорин и фенантрен. Тук ще отбележа, че заплахата за човешкото здраве е не само в абсолютното количество на PAHs, но и в броя на ароматните пръстени в молекулата. Според европейското законодателство PAHs с 2-3 ядра не са приоритетни замърсители на околната среда и техните бенз[а]пирен еквиваленти са незначителни в сравнение с еквивалента за канцерогенна сила на бенз[а]пирен. Разпределенията по брой на ароматни пръстени за PAHs при двата лихата са доминирани от нафталин и неговите метилирани хомолози, като по този начин опасността от значително замърсяване изглежда малка. Трябва да се отбележи, че в геологията времевата скала е различна и при продължително излагане на просмукване на PAHs, рискът може да стане значителен.

Други регистрирани органични съединения с потенциално екологично значение бяха N-съдържащите съединения. Чрез AP-TPR в лихати „Станянци“ бе определено тяхното нарастване с 3.8 отн.% в сравнение с пиролиза на изходните лигнити. Летливите вещества в лихатите от двете лигнитни находища „Марица Изток“ и „Станянци“ се характеризират със следното: (а) силно понижение в количеството на въглеродородите ( - 20.6 отн. %) и алкил бензените ( - 14 отн. %) в сравнение с тяхното количество в изходните лигнити; (б) нарастване в съдържанието на PAHs (+ 10 отн. %) и N-съдържащите съединения (+ 3.8 отн. %) в сравнение с тяхното количество в изходните лигнити.

### **Заклучение:**

- За първи път са изследвани продукти от излугване на български лигнити. Идентифицираните и количествено определени съединения дават основание да се твърди, че за сега те не представляват сериозен токсичен риск за околната среда. Въпреки това, N-съдържащите съединения биха могли да предизвикат безпокойство и трябва да се следи тяхното количество особено в лихатите от лигнити „Станянци“.

- XPS и FTIR спектрите потвърдиха наличието на голямо разнообразие от функционални групи на повърхността на изследваните лихати;

- Приложена бе опростена схема за изолиране и фракциониране на лихати от лигнити. Редукционен пиролиз бе използван във вариант “off-line” TD-GC/MS;

- Създадена бе нова процедура за идентифициране и количествено определяне на молекулно ниво на редица органични съединения, някои от които се оказаха потенциални замърсители за околната среда със заплаха за човешкото здраве.

- Представените резултати потвърдиха и обогатиха знанията за състава на водните извлеци (лихати), като предоставиха нови данни за наличието в тях на редица хетероатомсъдържащи съединения с екологична значимост;

#### **IV. ГЛАВА 8. Пиролитични изследвания на отпадна растителна и на моделна лигниноцелулозна биомаса**

Изчерпването на световните запаси от доброкачествени и нискоемисионни изкопаеми твърди горива, както и забавяне въвеждането на нови, т.н. „чисти“ технологии за използване на въглища, поради технологични и икономически нерешени проблеми, обоснова интереса на изследователите към 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. Ето защо биомасата, като непрекъснато възобновяем източник на енергия бързо се възприе и постепенно се налага, като постоянен източник на енергия и горива. При провеждане на пиролитични изследвания на биомаса първоначално насочих вниманието си към един сравнително нов процес на едновременен пиролиз и газификация или т.н. воднопаров пиролиз. Той бе проведен в условия на поток от водна пара (ВП) или смес от ВП и въглероден диоксид. Обект на изследването бе отпадна биомаса от различни източници, в т.ч. отпадъци от захарна тръстика, костилки от маслини, кори от бреза, палети от дървени стърготини и др. Установено бе, че всички изходни материали, според въглерод/кислородното отношение на получените твърди продукти, повишават

енергийните стойности, имат сходна степен на карбонизация и сравними състави на остатъчния органичен материал. При различните експериментални условия най-висока степен на карбонизация бе постигната при пиролиз в поток от смес на ВП и въглероден диоксид, а най-висок добив на твърд продукт бе отчетен при пиролиз в инертна атмосфера на Ar. В заключение може да се обобщи, че в сравнение с класическия пиролиз в инертна атмосфера (Ar), пиролизът на биомаса в поток на реактивни агенти, като водна пара и смес от водна пара и въглероден диоксид, ефективно подпомага отделянето на летливи продукти от карбонизиращия се материал и образуване на твърд продукт с повишена повърхност. Освен това вида на изходните материали оказва съществено влияние върху разпределението и качеството на продуктите.

По нататък изследванията с биомаса продължиха с прилагане опита от редуцирания пиролиз, придобит при изследване на въглища и техни твърди, неразтворими и нелетливи продукти. Един от подходите за изследване възможностите за повишаване производителността на процеса на пиролиз на биомаса е изучаване на процеса чрез пиролиз на основните градивни компоненти на биомасата (целулоза, хемицелулоза и лигнин). Въпреки условностите при изучаване на лигниноцелулозната биомаса чрез трите ѝ основни компонента, този подход може да осигури ценна информация за изясняване пиролизния процес на биомасата. Литературният преглед показва, че са правени проучвания на ниво качествено определяне на отделяните летливи органични съединения (VOCs) в пиролизати на целулоза (C), лигнин (L) и хемицелулоза (H) на молекулно ниво, но данните са интерпретирани полуколичествено за оценяване на процеса. Количествени определения на VOCs на молекулно ниво с абсолютни количествени данни в балансите на продуктите от пиролиз на биомаса в литературата отсъстват. Тук трябва да се отбележи факта, че от особено голям интерес е да се знае количеството на некондензируемите летливи съединения при пиролиз на биомаса. При многотонажни производства в индустриален мащаб, количеството на некондензируемите летливи VOCs може да се окаже значително и неговия състав следва да се изучи и проследява при различни условия на провеждане на пиролизния процес. Така се оформи и целта на задачата - да се получи

количествена информация за състава на органичните некондензируеми летливи вещества, в частност PAHs, в димните газове, отделяни при пиролиз на трите основни компонента на биомасата. Използвана бе AP-TPR пиролитична техника за температурно програмирано нагряване при атмосферно налягане, свързана "off-line" с термодесорбционна газхроматографска/ масспектрометрична (TD-GC/MS) апаратура за качествено и количествено определяне на органичните функционалности. За разлика от AP-TPR пиролиза на въглищните проби, пиролизът на биомаса бе проведен в поток на N<sub>2</sub>, като газ носител, вместо във H<sub>2</sub>. **Отделените в хода на експеримента некондензируеми летливи съединения бяха уловени в три охладени тубички, напълнени с „Tenax“.** Абсорбционните тубички бяха използвани в три температурни диапазона: i) 250-600 °C; ii) 600-800 °C; iii) 800-900 °C. За количествена интерпретация на получените резултати бяха използвани два деутерирани вътрешни стандарта, тиофен-d<sub>4</sub>, 3 µg и хризен d<sub>12</sub>, 0,5 µg. Тук ще обърна внимание, че за разлика от описаните в литературата изследвания на VOCs от пиролиз на биомаса, в проведените изследвания, **за първи път некондензируемите летливи органични съединения се улавят и изследват на молекулно ниво чрез „off-line“ TD-GC/MS техника** (Marinov et al.,2019). Получените резултати са представени в Таблицы 24 и 25. В тях са включени данните за общия добив на летливите некондензируеми съединения (VOCs) отделени в трите температурни области и добивите на PAHs от пиролизираните проби. Първите две основни съединения в пиролизните газове на трите проби биомаса, определени в абсолютни и относителни %, са описани, както следва: (а) за пробата от целулоза – фурфурал (870 µg/g, 27%; 2-фуранкарбоксалдехид, 5-метил (160 µg/g, 5.1%); (б) За пробата от ксилан, възприет в различни изследвания, като заместител и аналог на хемицелулозата поради по-голяма стабилност при обикновени условия - 3-фуралдехид (706 µg/g, 20.7%); 2-циклопентен-1-он, 2-метил (198 µg/g, 5.8%); (в) за пробата от лигнин – толуен (439 µg/g, 65.9%); етилбензен (76.9 µg/g, 11.5).

За пирограмите на трите проби могат да се отбележат определени особености, като: (а) Летливите от пиролиза на целулозната проба са силно доминирани от фуралдехиди, фурани и хомолози на 2-циклопентен. Регистрирана е своеобразна поредица от производни на 5-норборнен-2-карбоксалдехид в

пиролизата на целулоза; (б) Количеството на летливите е най-високо за пробата на ксилан, 3409  $\mu\text{g/g}$ , където 3-фуралдехида е преобладаващ сред летливите, 20.7 %; (в) Най-малки количества пиролизат и малко разнообразие на компоненти са определени за летливите на лигнин. При лигнина алкилирани бензени, феноли и нафталини са преобладаващи. Те са придружени от някои хомолози на въглеводороди ( $n\text{C}_7\text{-}n\text{C}_{14}$ ).

**Таблица 24.** Определени количества на некондензируеми летливи органични съединения (VOCs) при пиролиз на целулоза, ксилан и лигнин.

Sample	Determined amounts in temperature ranges										
	250 - 600°C			600 - 800°C			800 - 900°C			Total	
	$\mu\text{g/g}$	*%	**%	$\mu\text{g/g}$	*%	**%	$\mu\text{g/g}$	*%	**%	$\Sigma \mu\text{g/g}$	$\Sigma$ *%
Cellulose	2562	0.26	81.7	399	0.037	12.8	179	0.012	5.8	3141	0.31
Xylan	2696	0.27	79.2	546	0.041	16.1	167	0.012	4.88	3409	0.32
Lignin	637	0.064	95.5	30	0.003	4.4	ND	ND	ND	667	0.067

\*% - wt. % to total sample

\*\*% - relative % to total determined amount

ND: not detected

Присъствие на S-съдържащи съединения, в т.ч. алкил сулфони и ди-, триметил сулфиди бе твърде неочаквано. Присъствието на PAHs в некондензируемите летливи от пиролиз на основните компонентни на биомасата би представлявало потенциална заплаха за околната среда. PAHs се образуват при пиролитични температури над 600 °C. Поради това, пиролизните продукти бяха проследени в три температурни интервала (250-600 °C, 600-800 °C и 800-900 °C). В по-високата температурна област 600-800 °C, пиролизно бе произведена една сложна смес от VOCs с многообразие от компоненти: ароматни съединения, фурани, лактони, феноли, оцетна киселина, PAHs, в т.ч. нафталини, бифенили, аценафтален, флуорен и техни хомолози. Тук е важно да се отбележи отсъствието на PAHs в по-ниско температурния диапазон (250-600 °C). В тази температурна област протичат главно пиролизни деполимеризационни процеси и деструктивни реакции. Най-много PAHs се



отчитат във високата температурна област (600-800 °C), където протичат вторични реакции на крекинг и рекомбинация. Общото съдържание на PAHs достигна 71.1 µg/g за пробата от целулоза, 123 µg/g за пробата от ксилан и 27.3 µg/g за пробата от лигнин. В най-високата температурна област, 800-900 °C, единствено бяха установени PAHs при целулозата 34.2 µg/g и 45.3 µg/g при ксилана. За пробата от лигнин в областта 600-800 °C летливи не бяха регистрирани в забележими количества.

**Таблица 25.** Определени количества PAHs в некондензируемите летливи органични съединения (VOCs) при пиролиз на целулоза, ксилан и лигнин (µg/g).

Sample	Determined amounts in temperature ranges					
	600 - 800°C			800 - 900°C		
	RT (min)	µg/g	**%	RT (min)	µg/g	**%
<b>Cellulose</b>						
Naphthalene	11.22	71.1	2.23	11.22	24.9	0.8
Naphthalene, 2-methyl		ND	ND	12.69; 12.89	9.3	0.3
<b>Total</b>		<b>71.1</b>	<b>2.3</b>		<b>34.2</b>	<b>1.1</b>
<b>Xylan</b>						
Naphthalene	11.23	65.2	1.9	11.23	8.9	0.3
Naphthalene, 2-methyl	12.70; 12.90	58.1	1.7	12.70	11.2	0.3
Naphthalene, 1-methyl		ND	ND	12.90	9.2	0.3
Naphthalene, 1-ethyl		ND	ND	13.92	16.0	0.5
<b>Total</b>		<b>123</b>	<b>3.6</b>		<b>45.3</b>	<b>1.4</b>
<b>Lignin</b>						
Naphthalene	11.22	14.2	2.1		ND	ND
Naphthalene, 2-methyl	12.69; 12.90	7.4	1.1		ND	ND
Naphthalene, 1,7-dimethyl	14.05; 14.21; 14.28	4.3	0.6		ND	ND
Acenaphthylene	14.62	1.4	0.2		ND	ND
<b>Total</b>		<b>27.3</b>	<b>4.0</b>		<b>ND</b>	<b>ND</b>

\* - relative % to total determined amount.

### Заклучение:

(а) Чрез AP-TPR пиролизна техника, свързана “off-line” с TD-GC/MS, бяха изучени некондензируеми летливи съединения (VOCs) в т.ч. и PAHs в пиролизатите на трите основни компонента на лигниноцелулозната биомаса. Получена бе нова информация, относяща се за състава на газовата фракция:

(б) Определените количества на летливи продукти за целулоза и ксилан са сравними (3141-3409 µg/g) и са значително по-ниски за лигнин (667 µg/g). Те

съставляват следните % от пиролизираните проби: 0.31 wt.% за целулоза, 0.32 wt.% за ксилан и 0.0067 wt.% за лигнин.

(в) PAHs присъстват в малки количества в некондензируемите VOCs в пиролизния газ: 105 µg/g при целулоза, 168 µg/g при ксилан и 27 µg/g при лигнин. Въпреки това те трябва да бъдат проследявани с особено внимание при индустриалните пиролизни процеси, тъй като при многотонажни производства образуваните PAHs могат да създадат сериозни проблеми за замърсяване на околната среда и здравето на хората.

(г) В ниската пиролизна температурна област 250-600 °C не са регистрирани забележими количества от PAHs . Това е особено важно за производството на биодизел, тъй като прилаганите производствени технологични температури са по-ниски от 600 °C. При тези температури не се очаква формиране на PAHs в резултат на рекомбинация и кондензация на реактивоспособни радикали.

## РАЗДЕЛ V. ИЗВОДИ

### I. Състав и форми на органичната сяра във въглища и в други изкопаеми твърди природни продукти

1. Установено е, че за лигнитни въглища „Елхово“, основните органични серосъдържащи съединения са дисулфиди, тиоли, сулфиди, алкилирани тиофени и в по-малка степен бензотиофени. 58 % от органичната сяра е включена в тиофенови структури.

2. Основни структурни единици за органичното вещество на изследваните лигнити са ароматни съединения с два пръстена и с висока степен на заместване.

3. Органичните серни съединения, образувани при пиролитично третиране на брикети за бита, могат да се разглеждат като непроменени органични молекули, отделяни в атмосферата при изгаряне.

4. Методът на редукиращия пиролиз с AP-TPR “off-line” TD-GC/MS техника може ефективно да бъде използван 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, торфове, седименти и др.

5. AP-TPR/TPO-MS “on-line” и AP-TPR “off-line” TD-GC/MS техники са надежден и перспективен подход за определяне на серни функционалности на молекулно ниво за твърди, нелетливи и частично разтворими материали. Чрез AP-TPR “off-line” TD-GC/MS метода може да се получи количествена и качествена информация за голям брой органични съединения при анализ на малко количество вещество.

### II. Изясняване механизма на биодесулфуризация на въглища нисък ранг

6. Получено е експериментално потвърждение за окислителния механизъм, по който протича биодеструкцията на сложни серни видове с формиране на

сулфони и сулфоксиди при биодесулфуризация на въглища с подобрани селектирани микроорганизми от гъбични и бактериални култури.

7. Чрез оригинална процедура за директно количествено определяне на елементна сяра във въглища е установено, че бактериалната култура *Sulfolobus Solfataricus* е добър биодесулфуризационен агент по отношение на елементната сяра и се препоръчва при бъдещи биотехнологични изследвания.

8. Микробиалните обработки не нарушават въглищната матрица и промените в калоричните стойности на третираните обекти са незначителни.

9. Биодесулфуризацията е перспективен метод за приложение при „чисти“ технологии за преработка на твърди горива.

### III. Екологични наблюдения и мониторинг

10. При използване на хуминови киселини от лигнити „Марица Изток“ и „Станянци“ за производство на торове и почвени подобрители е необходимо да се проследява съдържанието и формите на хетероатомсъдържащи съединения (N и S) с оглед евентуалното им вредно въздействие върху околната среда.

11. За първи път в пиролизните газове от изследваните лихати от български лигнитни въглища са установени полициклични ароматни въглеводороди (PAHs). За момента опасността от замърсяване на околната среда е оценена като незначителна.

12. В продуктите от излугване на български лигнити от Маришкия и Софийския басейн са установени азотсъдържащи съединения. Тяхното общо количество е ниско и те не представляват токсичен риск за околната среда, но при едно по-продължително въздействие върху организмите те биха могли да имат канцерогенно/мутагенно действие и следва да бъдат обект на бъдещ мониторинг.

13. За първи път в некондензируеми летливи съединения от пиролиза на трите основни компонента на лигниноцелулозната биомаса са определени PAHs в пиролизната фракция от 600-900 °C :

- 105 µg/g за целулоза;
- 168 µg/g за ксилан, използван като аналог на хемицелулоза;
- 27 µg/g за лигнин.

PAHs следва да бъдат проследявани с особено внимание при многотонажни индустриални пиролизни процеси.

14. В нискотемпературната област (250-600 °C) при пиролиз на основните компоненти на лигниноцелулозна биомаса не са установени PAHs. При производството на биодизел технологичната температура трябва строго да се контролира да не превишава 600 °C с оглед опасността от образуване на PAHs.

## **РАЗДЕЛ VI. НАУЧНИ ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД**

### **I. Приноси, съдържащи нова и оригинална за науката информация**

1. Чрез разработване и усъвършенстване на аналитичния подход на редукиционен пиролиз е получена нова количествена и качествена информация за органичните серосъдържащи функционалности във въглищата.
2. За първи път е приложен методът на редукиционен пиролиз с AP-TPR техника за изучаване на органични серни функционалности в хуминови киселини.
3. За първи път количествено са определени некондензируеми летливи съединения от пиролиз на основните градивни компоненти на лигниноцелулозна биомаса.
4. За първи път чрез редукиционен пиролиз са изучени VOCs и PAHs в продукти от излугване на водоразтворими органични вещества от лигнитни въглища, намиращи се в непосредствена близост до ендимични зони в България.

## **II. Приноси с потвърдителен характер**

1. Потвърден е окислителният механизъм на протичане на микробиална десулфуризация при въглища. Установено е, че биодеструкцията на въглища нисък ранг протича с образуване на сложни серни структури, в т. ч. със смесена функционалност, напр. сулфони и сулфоксиди.
2. Потвърдиха и се обогатиха познанията за състава на водните извлеци от лигнитни въглища. Получените резултати са с екологична значимост, тъй като се установи присъствие на N-, S- и O-хетероатомсъдържащи съединения, които евентуално биха навлезли в подпочвените води в близост до изследваните въглищни басейни.

## **III. Приноси с методичен характер**

1. Разработен е директен метод за количествено определяне на органични серни съединения във въглища и в други твърди неразтворими и нелетливи природни материали.
2. Предложена е нова методика за директно определяне на елементна сяра във въглища, което осигурява по-точни данни за съдържанието на органична сяра в тях.

## **IV. Приноси с приложен характер**

1. Установено е, че при пиролиз на моделна лигниноцелулозна биомаса при температури  $< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  с летливите газове не се отделят PAHs. При пиролиз на лигнин в температурния интервал  $600\text{ }^{\circ}\text{C} - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  се отделят в минимални количества некондензируеми VOCs съдържащи серни хетероатоми в молекулата, в т.ч. алкил сулфони, ди- и триметил сулфиди. Тези резултати са указание, че при получаване на биогорива чрез пиролиз на растителни отпадни продукти, при температури над  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  се отделят серосъдържащи съединения в некондензируеми VOCs. На тези данни следва да се отдели нужното внимание, тъй като при

многотонажни производства, генерираните емисии могат да предизвикат екологични проблеми.

2. Приложените биообработки не засягат съществено матрицата на изходните въглища и калоричните показатели се запазват.

## РАЗДЕЛ VII. ЛИТЕРАТУРНИ ИЗТОЧНИЦИ, ВКЛЮЧЕНИ В АВТОРЕФЕРАТА

Ангелова, Г., Ковачева, В., 1969, Об определении тиоловых групп в углях, *Хим. Тв. Топлива*, №5, 22.

Channiwala, S.A., Parikh, P.P., 2002, A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid, and gaseous fuels, *Fuel*, **8**, 1051-1063.

Gonsalvesh, L., **Marinov, S.P.**, Stefanova, M., Yürüm, Y., A.G., Dumanli, G., Dinler-Doganay, N., Kolankaya, M., Sam, R., Carleer, R., Reggers, E., Thijssen, J., Yperman, J., 2008, Biodesulphurized subbituminous coal by different fungi and bacteria studied by reductive pyrolysis. Part 1: Initial coal, *Fuel*, **87**, 2533-43.

Gonsalvesh, L., **Marinov, S.P.**, Stefanova, M., Carleer, R., J. Yperman, 2010b, Assessment of elemental sulphur in biodesulphurized coals, Proceed. 27<sup>th</sup> Annual Int. Pittsburg Coal Conf., 2010, October, 11-14, Istanbul, Turkey (Ed. Marsi, B.I.).

Gonsalvesh, L., **Marinov, S.P.**, Stefanova, M., Carleer, R., Yperman, J., 2011a, Evaluation of elemental sulphur in biodesulphurized low rank coals, *Fuel*, **90**, 2923-30.

Gonsalvesh, L., **Marinov, S.P.**, M. Stefanova, R. Carleer, J. Yperman, 2013, Biodesulphurized low rank coal: Maritza East lignite and its "humus-like" byproduct, *Fuel*, **103**, 1039-50.

Костова, И., 1999, *Автореферат*, Минералогия и геохимия на сярата във въглищата от Източномаришкия, Пернишкия и Балканския басейн, София.

Костова, И., 2006, Морфология и етапи на отлагане на железните дисулфиди във въглищата от Източномаришкия, Белобрежкия, Бургаския, Пернишкия и Балканския басейн, *Сп. Бълг. Геол. Д-во*, **67**, 1-3, 12-25.

**Marinov, S.P.**, Tyuliev, G., Stefanova, M., Carleer, R., Yperman, J., 2001b, AP-TPR-TPO and XPS sulfur functionality study of low rank coals, Proc. (Ed.....), 11<sup>th</sup> ICCS&T, San Francisco, CA, USA, DOE/NETL-2001/1153 s.1 – ICCS paper, No 249.

**Marinov, S.P.**, Tyuliev, G., Stefanova, M., Carleer, R., Yperman, J., 2004a, Low rank coals sulphur functionality study by AP-TPR/TPO coupled with MS and potentiometric detection and by XPS, *Fuel Proc. Technol.*, **85**, 267.

**Marinov, S.P.**, M.Stefanova, R. Carleer, J. Yperman, 2005a, Sulphur functionality study of steam pyrolyzed "Mequinenza" lignite using reductive pyrolysis technique coupled with MS and GC/MS detection systems, *Fuel Proc. Tech.*, **86**, pp.523-534.

**Marinov, S.P.**, Stefanova, M., Stamenova, V., Gonsalvesh, L., Carleer, R., Yperman, J., Quantitative organic sulphur functionality study of Bulgarian low rank coal lithotypes by reductive Pyrolysis off-line coupled with GC/MS, 2005c, Proc. 22<sup>nd</sup> IMOG, 2005, September 12-16, Seville, Spain (Eds. F.J. Gonzalez-Vila, J.A. Gonzalez-Pérez and G. Almendros), 548.

**Marinov, S.P.**, Stefanova, M., Stamenova, V., Gonsalvesh, L., Carleer, R., Yperman, J., 2006, Sulphur analysis of household briquettes using MS and GC/MS detection systems after reductive pyrolysis, *J. of Fuel Chem. Technol.*, **34** (3), 257.

**Marinov, S.P.**, Stefanova, M., Gonsalvesh, L., Kazakova N., Groudeva, V., Iliev, M., Gadjanov, P., Carleer, R., Yperman, J., 2010a, Study of biodesulphurized high sulphur coals from Bulgaria, Proceed. 27<sup>th</sup> An. Int. Pisburg Coal Conf, 2010, October, 11-14, Istanbul, Turkey (Ed. Marsi, B.I.).

**Marinov, S.P.**, Gonsalvesh, L., Stefanova, M., Yperman, J., Carleer, R., Reggers, G., Yürüm, Y., Groudeva, V., Gadjanov P., 2010b, Combustion behaviour of some biodesulphurized coals assessed by TGA/DTA, *Termochimica Acta*, **497**, 46-51.

**Marinov, S.P.**, Stefanova, M., Gonsalvesh, L., Groudeva, V., Gadjanov P., Carleer, R., Yperman, J., 2011, Biodesulphurized low rank coals appraisal: Initial, treated, their bitumens and solid residues, *Fuel Proc. Technol.*, **92**, 2328-34.

**Маринов, С.**, 2018, Биомасата, важен природен ресурс за получаване на енергия и ценни продукти, Наука, On-line; <[http://nauka.offnews.bg/news/Nauki-za-Zemiata\\_15/Biomasaata-vazhen-priroden-resurs-za-poluchavane-na-energiia-i-tcenni\\_112068.html](http://nauka.offnews.bg/news/Nauki-za-Zemiata_15/Biomasaata-vazhen-priroden-resurs-za-poluchavane-na-energiia-i-tcenni_112068.html)>.

**Marinov, S.P.**, Stefanova, M., Czech, J., Carleer, J., Yperman, J., 2019, Lignocellulosic Biomass Main Components study through Pyrolysis: Non-condensable Volatile Organic Compounds, *J.Chem.Tech. & Metal.*, **54** (6), 1141-45.

**Marinov, S.P.**, Stefanova, M., Milakovska, Z., 2020, Potencial Organic Pollutants in the Region of Maritsa Iztok Energy Complex, Bulgaria: Review on own data, *J Envir. Prot. Ecology*, (accepted) **21**, (1), ISSN 131 150 65.

Minkova, V., Razvigorova, M., Goranova, M., Ljutzkanov L., Angelova, G., Effect of water vapour on the pyrolysis of solid fuels, 1991, *Fuel*, **70**, 713-719.

Miyake, M., Sukigara, M., Nomura, M., Kikkawa, S., Improved method to alkylate Yūbari coal of Japan using molten potassium under refluxing THF, 1980, *Fuel*, **59**, 637-640.

Stefanova, M., **Marinov, S.P.**, Carleer, R. and Yperman, J., 2003, AP-TPR Technique and Tool for Organic Sulphur speciation in Lignite Humic Acids, *J. Ecology and Future*, **2**, № 3-4, 83-86.



Stefanova, M., **Marinov, S.**, Yperman, J., Carleer, R., 2005a, Reductive pyrolysis of Miocene-aged lignite lithotypes using MS and GC/MS detection systems for analysis of organic sulphur groups, *Fuel*, **84**, 71-79.

Van Hamme, J.D., Wong, E.T., Dettman, H., Gray, M.R., Pickard, M.A., 2003, Dibenzyl sulfide metabolism by white rot fungi, *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**, 1320-24.

Warne, S.S., 1991, Proximate analysis of coal, oil shale, low quality fossil fuels and related materials by thermogravimetry, *Trends Anal. Chem.*, **10**, 195-199.

Wnekowska, L., 1963, Determination of non-thiophenic sulphur, 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. on Coal Science, Valkenburg, 1959, Pr. GIG (Katowice), **B325**, 3.

Yperman, J., D.Franco, J. Mullens, G. Reggers, M.D. 'Olieslaeger, L.C.Van Poucke; **S.P. Marinov**, 1995, Atmospheric Pressure Temperature Programmed Reduction (AP-TPR) as a tool to investigate the changes in sulphur functionalities in solid fuels, chapter in book *Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*, (Ed.C.Snape) *Publ. by Kluwer Acad. Publ.*, The Netherlands, *NATO ASI, Ser.C.*, **455**, pp. 449-459.

## РАЗДЕЛ VIII. НАУЧНИ ТРУДОВЕ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

**1** - J.Yperman, D.Franco, J.Mullens, G.Reggers, M.D.'Olieslaeger, L.C.Van Poucke; **S.P. Marinov**, (1995), Atmospheric Pressure Temperature Programmed Reduction (AP-TPR) as a tool to investigate the changes in sulphur functionalities in solid fuels, *Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*, (Ed.C.Snape) *Publ. By Kluwer Acad.Publ.*, The Netherlands, *NATO ASI, Ser.C.*, **455**, pp. 449-459, ISBN 7923-3343-8.

Цитиране 1 път

**2 – Q1** - Maes II, Mitchell SC, Yperman J., Franco D., **Marinov SP**, J. Mullens and LC Van Poucke, (1996), Sulfur functionalities and physical characteristics of the Maritza Iztok Basin lignite, *Fuel*, **75** (11), pp.1286-1293.

Цитиране 10 пъти

**ИФ=0.71**

**3 - Q1**- Minkova V., **Marinov\* S.P.**, Zanzi R., Bjornbom E., Budinova T., Stefanova M., Lakov L., (2000), Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a

mixture of steam and carbon dioxide, *Fuel Proc. Technology*, **62** (1) , pp. 45-52.

Цитиране 136 пъти

**ИФ= 0.71**

**4 – Q2- Marinov\* S.P.**, Minkova, V., Stefanova, M., Butuzova,L., (2000), Comparative study the effect of two treatments on sulphur types distribution in coal, *ACTA MONTANA IRSM AS CR, Series B, № 10 (117)*, 27-35. ISSN 0365-1398.

**ИФ= 1.062**

**5 –** Stefanova, M., **Marinov,S.P.**, Carleer,R. and Yperman, (2003), AP-TPR Technique and Tool for Organic Sulphur speciation in Lignite Humic Acids,*J. Ecology and Future*, **2**, № 3-4, 83-86, ISSN 1311-8706.

**6 – Q1- Marinov\* S.P.**, G.Tyuliev, M.Stefanova, R.Carleer and J.Yperman, (2004), Low rank coals sulphur functionality study by AP-TPR/TPO coupled with MS and potentiometric detection and by XPS, *Fuel Proces.Technology*, **85**, pp.267-277.

Цитиране 35 пъти

**ИФ=1.20**

**7 – Q1- Marinov\*, S.P.**, M.Stefanova, R. Carleer, J. Yperman, (2005), Sulphur functionality study of steam pyrolyzed "Mequinenza" lignite using reductive pyrolysis technique coupled with MS and GC/MS detection systems, *Fuel Proc. Tech.*, **86**, pp.523-534.

Цитиране 8 пъти

**ИФ= 1.27**

**8 – Q1- Stefanova, M., Marinov, S.**, Jan Yperman and Robert Carleer,( 2005), Reductive pyrolysis of Miocene-aged lignite lithotypes using MS and GC/MS detection systems for analysis of organic sulphur groups, *Fuel*, **84**, pp.71-79.

Цитиране 7 пъти

**ИФ= 3.248**

**9 – Q2 – Butuzova, L.F., S.P. Marinov\***, V.N. Minkova, V.A. Safin, M.D. Stefanova, V.V. Stamenova, (2005), Pyrolysis of low-reduced and reduced coals of different ranks, *Bull. Of Geosciences*, **80**, №1, 15-18. ISSN 1214-1119.

**ИФ= 0.95**

**10 - Q1- Marinov, S.P.**, M.Stefanova, V.Stamenova, L.Gonsalvesh, R.Carleer and J.Yperman, (2006), Sulphur analysis of household briquettes using MS and GC/MS detection systems after reductive pyrolysis, *Journal of Fuel Chem. and Technology*, **34** (№ 3), pp.257-264. ISSN 0253-2409.

Цитиране 3 пъти

**ИФ= 1.27**

**11 - Q1-** Gonsalvesh, L., **Marinov, S.P.**, M.Stefanova, Y.Yurum, A.G.Dumanli, G.Dinler-Doganay, N.Kolankaya, M.Sam, R.Carleer, G.Reggers, E.Thijssen, J.Yperman, (2008), Biodesulphurized subbituminous coal by different fungi and bacteria studied by reductive pyrolysis. Part 1: Initial coal, *Fuel*, **87**, pp. 251-258.

Цитиране 20 пъти

**ИФ= 3.248**

**12 – Q1 – Marinov\*, S.P.**, L.Gonsalvesh, M.Stefanova, J.Yperman, R.Carleer, G.Reggers, Y.Yurum, V.Groudeva, P.Gadjanov, (2010), Combustion behavior of some biodesulphurized coals assessed by TGA/DTA, *Thermochim. Acta*, **497**, 46-51. ISSN 0040 6031.

Цитиране 38 пъти

**ИФ= 2.11**

**13 – Q1-** Gonsalvesh L., **Marinov S.P.**, Stefanova M., R.Carleer, J.Yperman, (2011), Evaluation of elemental sulphur in biodesulphurized low rank coals, *Fuel*, **90**, 2923-2930.

Цитиране 5 пъти

**ИФ= 3.248**

**14 - Q3- Marinov\*, S.P.**, M.Stefanova, L.Gonsalvesh, N.Kazakova, V.Shevkopljias, L.Butuzova, (2011), Biodepyritisation of high sulphur low rank coal from Maritza East deposit, Bulgaria, *Oxid. Commun.*, V.34, 900-911.

Цитиране 2 пъти

**ИФ= 0.123**

**15 - Q1- Marinov, SP.**, M. Stefanova, L. Gonsalvesh, V. Groudeva, P., Gadjanov, R. Carleer, J. Yperman, (2011), Biodesulphurized low rank coal appraisal: Initial, treated, their bitumens and solid residues , *Fuel Proc. Tech.*, **92**, 2328-2334.

Цитиране 5 пъти

**ИФ= 3.75**

**16 - Q1-** L.Gonsalvesh, **S.P. Marinov**, M.Stefanova, R.Carleer, J.Iperman, (2012), Organic sulphur alterations in biodesulphurized low rank coals, *Fuel*, **97**, pp.489-503.

Цитиране 27 пъти

**ИФ= 3.248**

**17 – Q1-** L.Gonsalvesh, **S.P. Marinov**, M.Stefanova, R.Carleer, J.Iperman, (2013), Biodesulphurization of low rank coal: Maritza East lignite and its “humus-like“ byproducts, *Fuel*, **103**, pp. 1039-1050.

Цитиране 17 пъти

**ИФ= 3.357**

**18 – Q4-** Stefanova,M., L.Gonsalvesh, **S.P.Marinov**, J.Czech, R.Carleer, J.Yperman, (2014), Reductive pyrolysis of leonardite humic acids, *Bulg. Chemical Communications*, Spec. Issue A, **46**, pp.123-128.

Цитиране 1 път

**ИФ= 0.201**

**19 – Q1-** Maya Stefanova, Lenia Gonsalvesh , **Stefan Marinov**, Jan Czech, Robert Carleer, Jan Yperman, (2016), Reductive pyrolysis of Miocene-aged lignite humic acids, Bulgaria, *Fuel*, **165**, 324–330.

Цитиране 5 пъти

**ИФ= 4.726**

**20 – Q2-** Stefanova, M., L. Gonsalvesh, **S.P. Marinov**, A. Popova, J. Czech, R. Carleer, J. Yperman, (2016), Pyrolytic Evaluation of Stanjanci lignites, Sofia coal basin, *J.Chem.Tech.&Metal.*, **51** (5), 519-524. ISSN 1314-7471.

**ИФ=0.38**

**21 – Q1-** Kosateva, A., M. Stefanova, **S. Marinov**, J. Czech, R. Carleer, J. Yperman, (2017), Characterization of organic compounds in leachates from Bulgarian lignites by spectroscopy, chromatography and reductive pyrolysis, *Intern. J. of Coal Geology*, **183**, pp. 100-109.

Цитиране 5 пъти

**ИФ= 5.427**

**22 - Q4-** Kosateva, A., Stefanova, M., **Marinov, S.**, Gonsalvesh, L., (2017), Organic components in lichates from some Bulgarian lignites, *Bulg. Chem. Commun.*, **49**, Special Issue D, 25.

**ИФ= 0.238**

**23** - **Маринов, С.**, 2018, Биомасата, важен природен ресурс за получаване на енергия и ценни продукти, Наука, On-line;< [http://nauka.offnews.bg/news/Nauki-za-Zemiata\\_15/Biomasata-vazhen-priroden-resurs-za-poluchavane-na-energiia-i-tcenni\\_112068.html](http://nauka.offnews.bg/news/Nauki-za-Zemiata_15/Biomasata-vazhen-priroden-resurs-za-poluchavane-na-energiia-i-tcenni_112068.html)>.

**24** – **Q2- Marinov\* S.P.**, Stefanova M., J. Czech, R.Carleer, J.Yperman,(2019), Lignocellulosic Biomass Main Components study through Pyrolysis: Non-condensable Volatile Organic Compounds, *J.Chem.Tech.&Metal.*, **54** (6), 1141-1145.

**ИФ=0.55**

**25** – **Q3- Marinov\* S.P.**, Stefanova M., Z.Milakovska, (2020), Potencial Organic Pollutants in the Region of Maritsa Iztok Energy Complex, Bulgaria: Review on own data, *J. Envir. Prot. Ecology*, accepted, **21**(1). ISSN 131 150 65.

**ИФ= 0.634**

**26** – **Q4- Stefanova, M., Marinov S.**, Czech, J., Carleer, R., Yperman,J., (2019), Maritsa Iztok lignite humus matter study through AP-TPR-GC/MS, *Silva Balcanica*, **20** (Special issue 1) 89-9. ISSN 1311-8706.

**ИФ= 0.33**

**ОБЩ ИМПАКТ ФАКТОР = 41.99**

**Доклади от научни конференции, публикувани в пълен текст в материалите на конференциите след преглед от редакционна колегия**

**1** - I.I.Maes, D.V.Franco, J.Yperman, J.Mullens, L.C.Van Poucke, S.C.Mitchell, **S.P.Marinov**, (1995), Study of the sulphur functionalities and physical characteristics of a Bulgarian lignite by desulphurization techniques, *ICCS'95, Oviedo, Proc.* (Eds.J.A.Pajares et al.) 1995, **Vol.2**, pp.1677-1680, ISBN: 0-444-82227-5.

Цитиране 1 път

**2** - **Marinov\***, **S.P.**, V.Minkova, M.Stefanova, L.Butuzova and M. Goranova (1999), "Comparative Study of the Influence of Two Treatments on Sulphur Types

Distribution” Proc. ICCS’99 (Eds. B.Q Li and Z.Yu Liu) Taiyuan, R.P. China, Vol.1, 243-247.

**3** - Minkova, V., **S.P. Marinov\***, T. Budinova, M. Stefanova, R. Zanzi, E. Bjornbom and L. Lakov, (1999), Pyrolysis of by-products from biomass in stream of water vapor and carbon dioxide, Proc. In: 2nd Olle Lindström Symp. on Renewable Energy-Bioenergy, Royal Inst. of Techn., Stockholm, Sweden 9-11., June, pp. 51-55

**4** - **Marinov, S.P.**, M. Stefanova, R. Carleer, J. Yperman, (2001), Comparative study of Py-GC/MS and AP-TPR on some lignite lithotypes, 11<sup>th</sup> ICCS, September-October, 2001, San Francisco, CA, Proc. , DOE/NETL-2001/1153, ICCS paper № 250.

**5** - **Marinov, S.P.**, G. Tyuliev, M. Stefanova, R. Carleer and J. Yperman, (2001), AP-TPR-TPO and XPS sulfur functionality study of low rank coals, 11<sup>th</sup> ICCS, September-October, 2001, San Francisco, CA, Proc. ICCS, DOE/NETL-2001/1153, ICCS paper № 249.

**6** - **Marinov, S.P.**, M. Stefanova, V. Stamenova, R. Carleer, J. Yperman, (2003), Sulphur Functionality of Steam Pyrolysed “Mequinenza” lignite using AP-TPR/TPO-MS and AP-TPR GC/MS, Carbon’03, 6-10 July, Oviedo, Spain (2003), Proc. (Eds. A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amoros) 4 pages.

**7** – **Marinov, S.P.**, M. Stefanova, V. Stamenova, L. Gonsalvesh, R. Carleer and J. Yperman, (2005), Reductive pyrolysis of household briquettes using MS and GC/MS detection systems, ICCS&T-2005, Okinawa, Japan, Proc. (Ed. Yamada, O.) 5 pages.

**8** – **Marinov, S.P.**, L. Gonsalvesh, M. Stefanova, Y. Yurum, A.G. Dumanli, N. Kolankaya, M. Sam, R. Carleer, G. Reggers and J. Yperman, (2007), Reductive Pyrolysis Study of Biodesulfurized Subbituminous Coal, ICCS&T, 28-31 August, 2007, Nottingham, UK, Proc., 5 pages.

Цитиране 1 път

**9** - Gonsalvesh, L., **S.P. Marinov**, M. Stefanova, R. Carleer, J. Yperman, (2010), Organic Sulphur Functionality Changes in Biotreated Coals, 27-th Pittsb. Int. Coal

Conf., 11-14 October, 2010, Istanbul, Turkey, Proceed. (Ed. Marsi,B.I.) 9 pages.

**10** – **S.P.Marinov\***, M.Stefanova, L.Gonsalvesh, N.Kazakova, V.Groudeva, M.Iliev, P.Gadjanov, R.Carleer, J.Yperman, (2010), Study of biodesulphurized high sulphur coals from Bulgaria, 27-th Pittsb. Int.Coal Conf., 11-14 October, 2010, Istanbul, Turkey Proceed, (Ed. Marsi, B.I.) 9 pages.

**11** – L.Gonsalvesh, **S.P. Marinov**, M.Stefanova, R.Carleer, J.Yperman,(2010), Assessment of elemental Sulphur in biodesulphurized coals, Pittsb. Int. Coal Conf. 2010, Istanbul, Turkey, Proceed (Ed. Marsi, B.I.) 7 pages.

**12** - L.Gonsalvesh, **S.P. Marinov**, M.Stefanova, R.Carleer, J,Yperman, (2011), Organic sulphur alterations in consecutively chemically and biotreated lignites, Proceed. ICCS&T, Oviedo, 2011, Proceed. (Ed. A.Linares-Solano) pp.1-11.

**13** - M.Stefanova, L.Gonsalvesh, **S.P. Marinov**, A.Popova, J.Czech, R.Carleer, J.Yperman, (2016), An overview on reductive pyrolysis of lignite humic acids study: scope and application, BUHS – IV<sup>th</sup> National conf. with Intern. part., 8-10 September, Sofia,2016,(ISBN 978-619-90189-2-7),Proceed. (Eds. E.Filcheva et al.), pp. 266-274.  
Цитиране 1 път

**14** – M.Stefanova, **S.P. Marinov**, J.Czech, R.Carleer, J.Yperman, (2018), Maritsa East lignite humus matter study through AP-TPR-GC/MS, 19<sup>th</sup> Int. Conf. IHSS, 16-21, September, 2018, Albena, Bulgaria, Proceed. (Eds. Filcheva et al.) pp. 150-151, ISBN 978-619-90189-3-4.

## РАЗДЕЛ IX. СПИСЪК НА КОНФЕРЕНЦИИТЕ С ПРЕДСТАВЕНИ РЕЗУЛТАТИ ОТ ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. J.Yperman, D.Franco, J.Mullens, G.Reggers, L.C.Van Poucke; **S.P.Marinov**; Proc. Changes in sulphur functionalities of a lignite using different desulphurization treatments as determined by atmospheric pressure temperature programmed reduction, *NATO ASI: Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*, 18-31 July, Akcay, Turkey (**1993**)
2. I.I.Maes, D.V.Franco, J.Yperman, J.Mullens, L.C.Van Poucke, S.C.Mitchell, **S.P. Marinov**, Study of the sulphur functionalities and physical characteristics of a Bulgarian lignite by desulphurization techniques, *ICCS'95*, Oviedo (**1995**).
3. Minkova, V., **S.P. Marinov**, T. Budinova, M.Stefanova, R. Zanzi, E. Bjornbom and L. Lakov, Pyrolysis of by-products from biomass in stream of water vapor and carbon dioxide, Proc. In: 2nd Olle Lindström Symp. on Renewable Energy-Bioenergy, Royal Inst. of Techn., Stockholm, Sweden 9-11., June, (**1999**).
4. Stefanova, M., **Marinov, S.**, Desulphurization study of Miocene/Pliocene lignites, Bulgaria, IMOG , 6-10 September, 1999, Istanbul, Turkey (**1999**).
5. **Marinov, S.P.**, M.Stefanova, R.Carleer, J.Yperman, Comparative study of Py GC/MS and AP-TPR on some lignite lithotypes, 11<sup>th</sup> ICCS, September-October, San Francisco, CA(**2001**).
6. **Marinov, S.P.**, G. Tyuliev, M. Stefanova, R. Carleer and J. Yperman, AP-TPR-TPO and XPS sulfur functionality study of low rank coals, 11<sup>th</sup> ICCS, September-October, San Francisco, CA (**2001**).
7. **S.P. Marinov**, G. Tyuliev, M. Stefanova, R. Carleer, J. Yperman, AP-TPO-TPR and XPS sulfur functionality study of low rank coals, 5<sup>th</sup> "Trans boundary pollution", Int. Conf. BEnA, 7-10.11.**2002**, Belgrade, YUGOSLAVIA (**2002**).
8. **Marinov, S.P.**, M. Stefanova, V. Stamenova, R. Carleer, J. Yperman, Sulphur Functionality of Steam Pyrolysed "Mequinenza" lignite using AP-TPR/TPO-MS and AP-TPR-GC/MS, Carbon'03, 6-10 July, Oviedo, Spain (**2003**).
9. Stefanova, M., **S. P.Marinov**, R. Carleer, J.Yperman, AP-TPR technique, a tool for the organic sulphur speciation in lignite humic acids, 21<sup>st</sup> Int. Meeting on Organic Geochemistry (IMOG) 8-12, September, Krakow, Poland (**2003**).



10. M. Stefanova, **S.P.Marinov**, R.Carleer, J. Yperman, AP-TPR Technique and Tool for Organic Sulphur Speciation in Lignite Humic Acids, BHSS – Conference, 17-19, September, Borovetz, Bulgaria (**2003**).
11. **S.P.Marinov**, M. Stefanova, V. Stamenova, R. Carleer, J. Yperman, Organic sulphur species of Elhovo lignites, Bulgaria, 10<sup>th</sup> Int. Congress of Geol. Soc. of Greece, Thessaloniki, 15-17.5. Greece (**2004**).
12. **S.P.Marinov**, M.Stefanova, V.Stamenova, R.Carleer, J.Yperman, Sulphur functionality of steam pyrolysed lignited humic acids, 16<sup>th</sup> Int. Sym. Anal.&Applied Pyrolysis, 23-27, May, Alicante, Spain (**2004**).
13. **S.P.Marinov**, M.Stefanova, V.Stamenova, L.Gonsalvesh, R.Carleer and J.Yperman, Reductive pyrolysis of household briquettes using MS and GC/MS detection systems, ICCT&T-**2005**, Okinawa, Japan (**2005**).
14. **S.Marinov**, M.Stefanova, V.Stamenova, L.Gonsalvesh, R.Carleer and J.Yperman, Quantitative organic sulphur functionality study of Bulgarian low rank coal lithotypes by reductive Pyrolysis off-line coupled with GC/MS, 22<sup>nd</sup> Int. Meeting on Org. Geochemistry (IMOG), Seville, Spain (**2005**).
15. **S.P.Marinov**, J.Yperman, M.Stefanova and R.Carleer, Sulphur functionality study by AP-TPR approach on native and chemical desulphurization coals and their products in view of their environmental effect, Intern. Meeting, October, Hasselt University – Diepenbeek – Belgium (**2005**).
16. **S.P. Marinov**, L. Gonsalvesh, M. Stefanova, Y .Yurum, A.G. Dumanli, N. Kolankaya,M. Sam, R. Carleer, G. Reggers and J. Yperman, Reductive Pyrolysis Study of Biodesulfurized Subbituminous Coal, ICCS&T, 28-31 August, Nottingham, UK (**2007**).
17. L.Gonsalvesh, **S.P.Marinov**, M.Stefanova, J.Yperman, R.Carleer, G.Reggers, T.Cornelissen, Reductive Pyrolysis of Biodesulphurized Demineralized Coal, 18-th Int. Symp. on Anal. and Appl. Pyr. (ISAAP), Lanzarote-Spain, May-18-23 (**2008**).
18. L.Gonsalvesh, **S.P.Marinov**, M.Stefanova, J.Yperman, R.Carleer, G.Reggers, Sulphur organic forms in Biodesulphurized Demineralized Coal, 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Organic Chemistry, December, Sofia, Bulgaria (**2008**).
19. L.Gonsalvesh, **S.P.Marinov**, M.Stefanova, R.Carleer, J.Yperman, Evaluation of organic sulphur functionality changes in biotreated coals, ICCS&T-**2009**, 26-29 October, Cape Town, South Africa (**2009**).
20. **Marinov, S.P.**, L.Gonsalvesh, M.Stefanova, J.Yperman, R.Carleer, G.Reggers,

- V.Groudeva, P.Gadjanov, Combustion behavior of biodesulphurized coals assessed by TGA/DTA“, ICCS&T-2009, 26-29 October, Cape Town, South Africa (2009).
21. L.Gonsalvesh, **S.P. Marinov**, M.Stefanova, R.Carleer, J.Yperman, Organic Sulphur Functionality Changes in Biotreated Coals, 27-th Pittsburg Int. Coal Conf.,11-14 October, Istanbul, Turkey (2010).
22. **S.P.Marinov**, M.Stefanova, L.Gonsalvesh, N.Kazakova, V.Groudeva, M.Iliev, P.Gadjanov, R.Carleer, J.Yperman, Study of biodesulphurized high sulphur coals from Bulgaria, 27-th Pittsburg Int. Coal Conf., 11-14 October, Istanbul, Turkey (2010).
23. L.Gonsalvesh, **S.P.Marinov**, M.Stefanova, R.Carleer, J.Yperman, Assessment of elemental sulphur in biodesulphurized coals, 27-th Pittsburg Int. Coal Conf., 11-14 October, Istanbul, Turkey (2010).
24. L.Gonsalvesh, **S.P.Marinov**, M.Stefanova, R.Carleer, J.Yperman, Organic sulphur alterations in consecutively chemically and biotreated lignites, ICCS&T , Oviedo (2011).
25. M.Stefanova, L.Gonsalvesh, **S.P.Marinov**, J.Czech, R.Caleer, J.Yperman, Reductive Pyrolysis of Kaz Daglari Leonardite Humic Acids, 17<sup>th</sup> – IHSS Conference - 1-5, September, Ioannina, Greece (2014).
26. M.Stefanova, L.Gonsalvesh, **S.P.Marinov**, A.Popova, J.Czech, R.Carleer, J.Yperman, An overview on reductive pyrolysis of lignite humic acids study: scope and application, BUHS – IV<sup>th</sup> National conf. with Intern. part., 8-10 September, Sofia (2016).
27. Popova, A., **S. Marinov**, M. Stefanova, I. Goshev, Assessment of potential organic pollutants in leachates from Bulgarian lignites, Seminar Ecol.Int.part.,2016,Sofia,Bulgaria.
28. **S.Marinov**, M.Stefanova, J.Czech, R.Carleer, J.Yperman, Lignocellulosic Biomass Main Components study through Pyrolysis, XXV Congress Chem. Technol. of Macedonia, 19-22, September, Ohrid, R.S. , Macedonia (2018).
29. M.Stefanova, **S.P.Marinov**, J.Czech, R.Carleer, J.Yperman, Maritsa East lignite humus matter study through AP-TPR-GC/MS, 19<sup>th</sup> Int. Conf. IHSS, 16-21, September, Albena, Bulgaria (2018).
30. **S.Marinov**, M.Stefanova, Z.Milakovska, A.Bechtel, A.Kosateva, Potential Organic Pollutants in the Region of Maritsa Iztok Energy Complex, Bulgaria: Review on own data, Proceed. Workshop – 25-28, June, Sofia, Bulgaria (2019).

## РАЗДЕЛ X. СПИСЪК НА ЗАБЕЛЯЗАНИТЕ ЦИТАТИ, СВЪРЗАНИ С МАТЕРИАЛА ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1– Maes P, Mitchell SC, Yperman J., Franco D., Marinov SP, J. Mullens and LC Van Poucke, *Fuel*, (1996), 75, №11, pp.1286-1293, "Sulfur functionalities and physical characteristics of the Maritza Iztok Basin lignite".

Цитира се в:

1. Li Lian Tan, Chun-Zhu Li, *Fuel*, 79, pp.1891-97 (2000).
2. Buchanan A.C., Britt P.F. ,*J.Anal.Appl. Pyrol.* 54 (1-2): pp.127-151 (2000).
3. T.Grzybek, R.Pietrzak, H.Wachowska, in *Carbon 2003,Oviedo/Spain*,6-10, *Proced.* (2003).
4. Totev,T., Kanev,D., *Int. J. Scien.*, 2014, 14 (1), 340-353, ISSN 2307-4531.
5. LL Tan, CZ Li, in a book, Elsevier "Emissions Reduction: NOx/Sox Suppression", Edit. Akira Tomita. (2001).
6. HC His, MJ Rood, MR Abadi, YM Chang, *Aerosol and Air Quality Research*, 1-9 (2012).
7. Ma, L.-L., Qin, Z.-H., Zhang, L., Liu, X., , *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 42 (3), pp. 277-283, ISSN: 1872-5813 (2014).
8. Zhang, D., & Yani, S., *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(2), 1747-53 (2011).
9. Grzybek, T., Pietrzak, R., & Wachowska, H *Energy & fuels*, 18(3), 804-809, (2004).
10. Hsi, H. C., Rood, M. J., Rostam-Abadi, M., & Chang, Y. M., *Aerosol Air Qual Res*, 13(02),730 (2013).

2. J.Yperman, D.Franco, J.Mullens, G.Reggers, M.D.'Olieslaeger, L.C.Van Poucke; S.P. Marinov, (1995), *Atmospheric Pressure Temperature Programmed Reduction (AP-TPR) as a tool to investigate the changes in sulphur functionalities in solid fuels, Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*, (Ed.C.Snape) *Publ. By Kluwer Acad.Publ., The Netherlands, NATO ASI, Ser.C., 455, pp. 449-459.*

1. Rufael, Teclé S., and Cabral M. Williams. *MRS Online Proc. Library Archive* 801, 2003.

3. Marinov\*, S.P., G.Tyuliev, M.Stefanova, R.Carleer and J.Yperman, *Fuel Proces.Technology*, 2004, 85, pp.267-277, "Low rank coals sulphur functionality study by AP-TPR/TPO coupled with MS and potentiometric detection and by XPS".

Цитира се в:

1. Domazetis,G., Raoarun,M.,Jama, B.D., liesegang, J., Pioran,P.J., Brack,N.,Gluisher,R.,*Fuel Proc.Technol.*, 20 (4),pp.1556-64, 2006.
2. Li, P.-S., Hu, Y., Yu, W., Yue, Y.-N., Xu, Q., Hu, S., Hu, N.-S., Yang, J. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1-3), pp. 1126-32, 2009.
3. Liu, F.-R., Li, W., Chen, H.-K., Li, B.-Q., *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 34 (6), pp. 655-659, 2006.
4. Hu Yi, Hu Niansu, Li Peisheng, Li Jie, Yu Wan, Yang Jun, Yue Yanan and Yang Guolu, pp. 169-173 in book "Challenges of Power Engineering and Environment", Springer B.H., 2007.
5. Ruiz, E., Sancher, J.M., Otero, J.,*Industri and Engin.Chemistry Research*, 43 (22),pp.6964-77, 2004.
6. Zhang,L., Li,Z., Li,J., Zhou,Y., Yang,Y., Tang,Y., *Molecules*, 2015, 20 (12) 22241-56.
7. Hu Yi, Hu Niansu, Li Peisheng, Li Jie, Yu Wan, Yang Jun, Yue Yanan and Yang Guolu, 169-173 in book "Challenges of Power Engineering and Environment", Springer B.H., 2007.
8. J.Huang, Z.Bai, Z.Guo, Wen Li, J. Bai, *J.Anal.Appl.Pyrol.*, 97 143-148, 2012.
9. Liu, H., Luo, G.-Q., Hu, H.-Y., Zhang, Q., Yang, J.-K., Yao, H. *Journal of Hazardous*

*Materials*, 235-236 , pp. 298-306, **2012**.

10. YAO Qiu-Xiang DU Mei-Li YANG Xi-Yuan, *Coal Engineering*, 45, **2013**.
11. Li, D., Zhang, C., Xia, J., Tan, P., Yang, L., Chen, G., *Energy & Fuels* , 27, 3446-53, **2013**.
12. Насэдкин, Д.Б., І.В.Бабіч, Ю.В. Плюто, *Поверхность*, (2011),**3**, 180-190.
13. Ströhle, J., Chen, X., Zorbach, I., Epple, B., 186 (4-5), pp. 540-551 ( **2014**).
14. Hu,H., Fang,Y., Liu,H., Li,A.,Yao,H.,*Chemosphere*, 97, 102-7. ISSN: 0045-6535, **2014**.
15. Ma, L.-L., Qin, Z.-H., Zhang, L.*Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 42 (3), pp. 277-28. ISSN:1872-5813, **2014**.
16. Li, M., Yang, J.-H., Zhang, Q.-F., Chang, H.-Z., Sun, H., *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 42 (2),138-145. ISSN:1872-5813, **2014**.
17. Shuai Liu, Mengmeng Wei, Yu Qiao , Zhenle Yang, Ben Gui, Yun Yu, Minghou Xu, *Proceedings of the Combustion Institute*In Press, Corrected Proof, ISSN:1540-89, **2014**.
18. Z. QIN, H. Zhang, D. Dai, C. Zhao, L. Zhang, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 42.11: 1286-94, **2014**.
19. Zhang, L., Li, Z. , Yang, Y, Zhou, Y., Kong, B., Si, L., *Fuel*, **184**, pp. 418-429, **2016**.
20. Ren, J., Tian, K., Jia,L. ,Han, X., Zhao, M., *Biocon .Chemistry*, V. 27,(10), 2266-22, **2016**.
21. Wang,Z.,Li,Q.,Lin,Z.,Whiddon,R.,Qiu,K.,Kuang,M.,Cen,K., *Fuel*, **164** ,254 – 261, **2016**.
22. Choudhury, R., Gupta, U. N., Waanders, F. B., Saikia, B. K. , *Arabian Journal of Geosciences*, **9**(2), 100, **2016**.
23. Zhang, L., Li, Z., Yang, Y., Zhou, Y., Si, L., & Kong, B.,*Molecules*, **21** (5), 630, **2016**.
24. Liu, J., Li, G.-Q., Chen, L., Wang, Y., Xu, Y., Qiao, X.-X., Zhang, Y.-F., *Fuel Processing Technology*, **151**, pp. 40 – 49, **2016**.
25. Z Jun, L Hua, Y Yongliang, L Hu, Z Yinbo, *Coal Mine Safety*, **47** (5), pp.85-88, **2016**.
26. S. Lee, Y. Kim, T. Kim, K. Lee, C. Lee, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **27** (1), pp. 63-70, **2016**.
27. Duan, Y., Duan, L., Anthony, E.J., Zhao, C. , *Fuel*, **189**, pp. 98-106, **2017**.
28. Djokic, M.R., Ristic, N.D., Olanova, A.N.Marin, G.B.Van Geem, K.M., *Journal of Chromatography*, A 1509, pp. 102-113, **2017**.
29. D. Lian, R.Zhang, J.Lu, J.Dai, *High Performance Polymers*, **30** (3), pp. 328-338, **2017**.
30. Lin, B.,Al. Mallah, M.M.,Huang,Q., Ali, M.,Chi,Y.,*Energy&Fuels*, **31** (7),7004-70, **2017**.
31. Yuan, L., Feng, S., Hu, Y., Fan, *Journal of Fire Sciences*, **35**, (6), pp. 521-534, **2017**.
32. Lian D. , Zhang, R. , Lu, J. , Dai, J., *High Performance Polymers*, **30** ( 3), 328-338, **2018**.
33. Zhang, L., Li, Z., He, W., Li, J., Qi, X., Zhu, J., Zhang, X., *Fuel*, **222**, 350-361, **2018**.
34. Yuan, W., Xu, W., Zhang, Z., Wang, X., Zhang, Q., Bai, J., & Wang, J., *Chemosphere*, **227**, 657-661, **2019**.
35. Wang, M., Du, Q., Li, Y., Xu, J., Gao, J., & Wang, H., *J of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2019**.

**4. Marinov\*, S.P., M.Stefanova, R. Carleer, J. Yperman, *Fuel Proc. Tech.*, 2005, 86, pp.523-534, "Sulphur functionality study of steam pyrolyzed "Mequinenza" lignite using reductive pyrolysis technique coupled with MS and GC/MS detection systems".**

Цитира се в:

1. Qin S., Sun Y., Tang Y., *Geochemical Journal*, **44** (4), pp.247-259, **2010**.
2. M.E.Mochado, E.B.Caramao, C.A. Zini, *J. Chromatography A*,**1218**(21), 3200-07, **2011**.
3. M.Xing, J.Kong, J.Dong, H.Jiao, F.Li, , *Env. Engin.Sci.*, 30,273-279, **2013**.
4. Wei, Q., Tang, Y.-G., Li, W.-W., Li, L., Zhao, Z.-F. *Meitan Xuebao/Journal of the China Coal Society* , 40 (8),1911-1923, **2015**.
5. Kalenga, P. M.,Cukrowska,E.,Tutu, H.,Chimuka, L.,*South Afr. J.of Chem.*, **2011**, **64**, 254-2.
6. FAN, X. X., Kai, Y. A. N., SUN, R. F., YANG, L. G., & GUAN, H. B. *DEStech*

*Transactions on Materials Science and Engineering*, (msce), (2016).

7. Maciel, G. P. D. S., Silva, J. M. D., Bispo, M. D., Krause, L. C., Jacques, R. A., Zini, C. A., & Caramão, E. B. Samer, Mohamed (Editor). *Pyrolysis [recurso eletrônico]. Rijeka, Croatia: INTECH, pp.[89]-125, 2017.*

8. Amjed N. ,I. Bhatti, K. Arif, M. Zahid, Polish Journal of Environmental Studies, February, DOI10.15244/pjoes/70632, 2018.

**5. Minkova V., Marinov\* S.P., Zanzi R., Bjornbom E., Budinova T., Stefanova M., Lakov L., “Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide”, *Fuel Processing Technology*, 2000, 62 (1) , pp. 45-52. ISSN: 0378-3820.**

Цитира се в:

1. Tseng, R.-L., *J. of Colloid and Interface Science*, 303 (2), pp.494-502, 2006.
2. Qi, W.Y., Hu, C.W., Li, G.Y., Guo, L.H., Yang, Y., Luo, J., Miao, X., Du, Y. *Green Chemistry*, 8 (2), pp.183-190, 2006.
3. L.Garcia, M.L.Salvador, J.Aranzo, R.Bilbao, *Fuel Proc.Technol.*, 69, pp.157-174, 2001.
4. Yourgun S., Simsek Y.E., *Energy Source*, 25 (8): pp.779-790, 2003.
5. Devi L., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G., *Biomass Bioenergy*, 24 (2): pp.125-140, 2003.
6. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Gonzalez J., *Fuel Proc. Technol.*, 75 (1): pp.27-43, 2002.
7. Van Walsum G.P., *Appl. Biochem. Biotech.* , 91-3: pp.317-329, 2001.
8. Bonelli, P.R., Della Roca, P.A., Cerrella, G.E., Cukierman, A.L., *Therm. Biom.Conv.*, 2001, 1116-28.
9. Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng et al., *J. of Power Sources*, 138, pp.351-359, 2004.
10. Yaman, S., *Energy Conv. Managem.*, 2004, 45 (5), p.651.
11. Basco, M.C., Cukierman, A.L., *Industrial and Engin. Chem. Research*, 44 (7), pp.2091-2100, 2005.
12. Basco, M.C., Cukierman, A.L., *Sep. Sci. & Techn.*, 41(1), pp.149-165, 2006.
13. Senoz, S., Demiral, I., Gercel, H.F., *Bioresourse Techn.*, 2006, 97 (3), pp.429-436.
14. Ru-Ling Tseng, *J. of Colloid and Int. Science*, 2006, V.303 (2), pp.494-502.
15. Alonso Pippo W., Garzone, P. and Cornacchia G., *Waste Management*, 2007, 27 (7), pp.869-885.
16. Ersan Putun, Basak Burcu Uzun and Ayse Eren Putun, *Biomass and Bioenergy*, 2006, V.30(6), pp.592-598.
17. Ioannidou, O., Zabaniotou, A., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11 (9), pp. 1966-2005.
18. A.Zubrik, L.Turcaniova, V.Jezova, S.Cuvanova, M.Skybova, *Journal of Alloys and Compounds (Corrected Proof)*, 2006.
19. Butterman, H.C., Castaldi, M.J., *Industrial and Engineering Chem. Research*, 2007, 46 (26), pp.8875-86.
20. Mahishi, M.R., Goswami, D.Y., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32 (16), pp.3831-3840.
21. Lori, J.A., Lawal, A.O., Ekanem, E.J., *Journal of Applied Sciences*, 2007, 7 (21), pp. 3249-55.
22. Jindarom, C., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rirksomboon, T., Rangsunvigit, P., *Chemical engineering Journal*, 2007, 133 (1-3), pp.239-246.
23. Galvagno, S., Portofno, S., Casciaro, G., Casu, S., D'Aquino, L., Martino, M., Russo, A., Bezzi, G., *Journal of Materials Science*, 2007, 42 (16), pp. 6878-86.
24. Arvanitoyannis, I.S., Kassaveti, A., Stefanatos, S., *International Journal of Food Science and Technology*, 2007, 42(7), pp.852-867.

25. Jindarom,C., Meeyoo,V., Rirksomboon,T., Rangsunvigit,P., *Chemosphere*, **2007** ,67 (8),pp.1477-1484.
26. Dobre,T., Parvulescu, O.C., Iavorschi, G., Sandu,I., CHISA 2006 - 17-th International Congress of Chemical and Process Engineering, **2006**.
27. Xiao, R., Chen, X., Wang, F., Yu, G., *Applied Energy* ,**2010**,87 (1), pp. 149-155.
28. Yang, K., Peng, J., Xia, H., Zhang, L., Srinivasakannan, C., Guo, S., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2010**, 41 (3), pp.367-372.
29. Caliskan, E., Görtürk,S., *Separation Science and Technology*, **2010**, 45 (2), pp.244-255.
30. Peng J., Zhao Z., Li H.,Wang X.,Nongye Gongcheng Xuebao/Transaction of the Chinese Society of Agricultural Engineering, **2010**,26 (6), pp.251-256.
31. Kempegowda, R., Assabumrungrat,S.,Laosivipojana, N., , Intern. J. of Chemical reactor Engineer., 8, art. № A158, **2010**.
32. Liou, T.-H., Wu, S.-J. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**,171 (1-3), pp. 693-703.
- 33.Essa, M.H., Al-Zahrani, M.A. *International Journal of Applied Environmental Sciences*, **2009**, 4 (1), pp. 47-58.
34. Ghidossi, R., Bonnet, J.-P., Rebollar-Perez, G., Carretier, E., Ferrasse, J.-H., Vicente, J., Topin, F., Moulin, P. *J. of Materials Processing Technology*, **2009**, 209 (8), pp. 3859-68.
35. Skoulou, V., Swiderski, A., Yang, W., Zabaniotou, A. *Bioresource Technology* ,**2009**, 100 (8), pp. 2444-51.
36. Chiang, W.-F., Fang, H.-Y., Wu, C.-H., Huang, C.-J., Chang, C.-Y., Chang, Y.-M., Chen, C.-L. *Journal of the Air and Waste Management Association*, **2009**, 59 (2), pp. 148-154.
37. Butterman, H.C., Castaldi, M.J. *Proceedings of the 16th Annual North American Waste to Energy Conference, NAWTEC16*,**2008**, pp. 157-172.
38. Neelamegham, N.R., Deo, M., *Proc. of the 2008 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, REWAS 2008*, pp. 1815
- 39.Butterman, H.C., Castaldi, M.J., *Air and Waste Management Association - 27th Annual International Conference on Thermal Treatment Technologies*, **2008**, 1, pp. 408-442.
40. Ionnidou,O.A., George,S., Zabaniotou, A.A., *High Temperature Materials and Processes*, **2008**, 27 (5), pp. 355-360.
- 41.Tseng, R.-L., Tseng, S.-K., Wu, F.-C., Hu, C.-C., Wang, C.-C., *Journal of the Chines Institute of Chemical Engineers*, **2008**, 39 (1), pp. 37-47.
42. Jindarom, C., Meeyoo, V., Rirksomboon, T., Rangsunvigit, P. *Chemosphere*, **2007**, 67 (8), pp. 1477-84.
43. Ioannidou, O.,Zabaniotou,A., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,**2007**,11(9), pp.1966-05.
44. Pütün, E., Uzun, B.B., Pütün, A.E. *Biomass and Bioenergy*, **2006**, 30 (6), pp. 592-598.
- 45.Wu, F.-C., Tseng, R.-L., Hu, C.-C., Wang, C.-C., *Journal of Power Sources*, **2004**, 138 (1-2), pp. 351-359.
46. C.Briens,J.Piskorz, F.Berruti-I., *J.of Chemical*, **2008**, V.6.
47. K.Bratak, W.Bratak, M.Kulazynski – Polish J. Of Chem. Techn., **2005** , pp.102-105.
48. S.Masayuki, **2005**,Thesis, Dep.Int.Develop.Engin., Tokyo Inst. Of Techn.
49. Butterman, H.C., Castaldi, M.J., *Environmental Engin. Science*, **2010**, 27 (7), pp.539-555.
50. G.Peter van Walsu, *Appl. Biochem. And Biotechn*,**2001**, V. 91-93, pp. 317-329.
51. Elif Çalışkan ,Sinem Göktürk,*Separation Science and Technology* , **2010**,V.45.
52. A. V. Bridgwater,P.R. Bonelli, P.A. Della Rocca, G.E. Cerrella, A.L. Cukierman Published Online: 7 APR( **2008**), *Progress in Thermochemical Biomass Conversion* ,Chapter 90, (Eds.A.V.Bridgwater), *Comparative Study on Char Properties and Pyrolysis Kinetics of Different Lignocellulosic Wastes*.

53. J.A.Lori,A.O.Lawal and E.J.Ekanem, *J.Applied Scien.*, **2007**, V.7 (21), pp.3249-55.
54. L. Garcia, M.L.Salvador et al., "Progress in Thermochemical Biomass Conversion" by A.Bridgwata, book, **2008**, pp.346-358.
55. M.Xia, Hu Changwei, L.Jia et al., Paper of Sichuan Univ. **2009**.
56. Min F, Zhang M, Chen Q, Chen M, J. of China Coal Soc., **2006**, V. 31 (5).
57. P.Junxia, Z.Zengli et al., *Transakt. of the CSAE*, **2010**, V. **26** (6), pp. 251-256.
58. Mei Q, Zhou J, Chen Q. et al., *Energy Engin.*,**2010**.
59. Li J., Fei M., Ai, J.G., Li, J. , *Proceed. Int. Conf. on Computer Distr. Control and Intellig. Environmental Monitoring. CDCIEM 2011*, art. № 574 8021, (**2011**), pp. 1169-72.
60. Zang,H., Xiao,R., Wang,D. He, G., Shao, S., Zhang, J., Zhong, Z., *Bioresource Technology*, **2011**, 102 (5), pp.4258-64.
61. Fini, E.H., Kalberer, E.W., Shahbazi, A. Basti, M., You, Z., Ozer, H., Aurangzeb, Q., *J. Materials in Civil Engineering*, **2011**, 23 (11) pp. 1506-1513.
62. Liu, M., Xu, G., Li, G. *Int. Conf. Multimedia Technology, ICMT 2011*, art. No 6003362, (**2011**), pp. 4454-57.
63. Pilon, G., Lavoie, J,-M., *WIT Transaction on Ecology and the Environment*, **2011**, 143, pp. 109-121.
64. J.Huang, X.Tan, Y.Yang et al., *Adv. Science*, **2011**.
65. ZhiYi, XiaoQian Ma, YuTing Tang, Hai Lin, *Fuel Proc. Technol.*, **2012**, 102, 18-23,
66. Melligan, F., Hayes, M.H.B., Kwapinski, W., Leahy, J.J., *Energy and Fuels*, **2012**, 26 (10) , pp. 6080-90.
67. Skoulou, V., Zabaniotou, A., *Catalysis Today* , **2012**, 196 (1) , pp. 56-66.
68. M.Rafatullah, T.Ahmad, A.Ghazali et al., *Crit.Rev. in Environmental Science and Technology*, **2012**, 43(11).
69. K.T.Klasson, C.Bergeron, D.J.Carrier, S.Ramaswamy, in *Biorefinery Co-Products*, ed: John Wiley & Sons, Ltd, **2012**,pp.327-350.
70. P.Chavan, S.Datta, S.Sakha, G.Sakha, T.Sharma, *XTT*, **2012**, №12, 40-46.
- 71.Lai, Z., Ma, X., Tang, Y., Lin, H. , *Fuel Processing Technology* , **2012**, 102 , pp. 18-23.
72. *MS Islam, MA Rouf*, *Bangladesh J. of Scient. And Industr. Research*, **2012**,V.47,No.
- 73.Yonghui Bai, Pei Wang, Lunjing Yan, Changlong Liu, Fan Li, Kechang Xie, *J.Anal.Appl.Pyrol.*, **2013**, 104, 202-209.
74. P. Kalyani, A. Anitha , A. Darchen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 10364–72.
75. Xiao,R., Yang,W., *Renewable Energy*, **2013**, 50, 136-14.
76. K. Palanichamy, A.Ariharaputhiran, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38 2263-70.
77. C.Guizani, F.J. Escudero Sanz, S Salvador, *Fuel*, **2013**, 108, 812-823.
78. M.Rafatullah, T.Ahmad, A.Ghazali, *Critical Reviews in Environmental Science and technology*, **2013**, 437, *Taylor&Francis*, **ISSN**: 1064-3389 (Print).
- 79.Wu, K.-T., Wu, P.-H., Wu, F.-C., Jreng, R.-L., Juang, R.-S., *Chemical Engineering Journal* ,**2013**, 221,373-381, **ISSN**:1385-8947.
80. Liao, J., Xiao, J., Shen, L., Chang, L. Carbon dioxide adsorption property of activated carbon from biomass, *Taiyangneng Xuebao/Acta Energiae Solaris Sinica*, **2013** , 34 382-387 **ISSN**: 0254-0096.
81. C.Ma, K.Song, J Yu, L Yang, C.Zhao, W.Wang, *J.Anall.Appl. Pyrol.*, **2013**, 104 38-47, **ISSN**: 0165-2370.
82. Mesa-Pérez, J.M., Cortez, L.A.B., Marín-Mesa, H.R., Peláez-Samaniego, M.R., Cascarosa, E., *Applied Thermal Engineering* , **2014**, 65 (1-2), pp. 322-329. **ISSN**: 1359-4311
83. Xin, X., Cheng, X., Fan, T.,Tian, W., Xiao, Y., *Taiyangneng Xuebao/Acta Energiae Solaris Sinica*, **2014**, 35 (4), pp. 681-685. **ISSN**: 0254-0096
84. Victor Pozzobon , Sylvain Salvador, Jean Jacques Bézian, Mouna El-Hafi, Yannick Le Maoult, Gilles Flamant, *Fuel Processing Technology*, **2014**, V.128, pp. 319–330.

85. Ashwini Tilay, Ramin Azargohar, Regan Gerspacher, Ajay Dalai, Janusz Kozinski, *BioEnergy Research*, March **2014**. ISSN:1939-42.
86. Feng-Chin Wu, Pin-Hsueh Wu, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2014**, V. 45, Issue 5, pp. 2628–39. ISSN:1876-1070.
87. Ma, Chunhui, et al. , *Molecules* 19.12 (**2014**): 20821-38.
88. Shoaib, Muhammad, and Hassan M. Al-Swaidan. , *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, **2014**, 36. 4.
89. Wu, Tzi-Yi, et al. "Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers." (**2014**).
90. Pilon, G., and J. M. Lavoie., *WIT Transactions on State-of-the-art in Science and Engineering*, **2014**, 83: 67-78.
91. S. Valin', M. Grateau, S.Thiery, G. Gauthier, F. Defoort, T.Melkior, *Fuel*, **2015**,V. 139, pp.584–593.
92. L.Zaccariello, M.L.Mastellone, *Energies*, **2015**(8),8052-68.
93. Rostamian, R., et al. , *J. of Agricultural Science and Technology*, **2015**, 17.4: 1057-69.
94. Shoaib, Muhammad, and Hassan M. Al-Swaidan, *Hemijaska industrija*, **2015**, 00: 22-22.
95. Adegoke, Kayode Adesina, and Olugbenga Solomon Bello., *Water Resources and Industry*, **2015**.
96. Zhai, Ming, et al. , *Fuel* ,**2015**, 158: 42-49.
97. Ding, M.-Y., Xiong, W., Tu, J.-L., Ma, L.-L., Li, Y.-P. , *Chemistry and Industry of Forest Products*, **2015**, 35 (1), pp. 145-150.
98. Li Wei, HE Karahan, S.Zhai, Y.Chen, *J.of Energy Chemistry*, **2015**, 12.
99. Singh, Bharat. , *International Research Journal of Pure&Applied Chemistry*,**2015**, 8(3): 147-156.
100. Rostamian, R., Heidarpour, M., Mousavi, S.F., Afyuni, M., *Fresenius Environmental Bulletin*, **2015**, V.24, pp. 1649-1658.
101. Sudhanshu Kanaujia, Bharat Singh and Sanjay Kumar Singh, *International Research Journal of Pure &Applied Chemistry*, **2015**, 8(3): 147-156, Article no.IRJPAC.2015.080 , ISSN: 2231-3443.
102. Wei, L., Karahan, H.E., Zhai, S., Yuan, Y., Qian, Q., Goh, K., Ng, A.K., Chen, Y., *Journal of Energy Chemistry*, (**2016**), 25 (2), pp. 191-198.
103. Sh. Muhammad, Al-Swaidan Hassan M., *Hemijaska industrija*, **2016**, 70 (2), pp.151-157.
104. Beker SA. , Machado ME , Maciel GPS , Silva R , Cataluña R , Caramão EB , Bento FM , *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2016**, 27 (1), pp.91-98, São Paulo Jan. ISSN 1678-4790.
105. Rahmat, S.N., Mohd Ali, A.Z., Wan Ibrahim, M.H., Alias, N.A., *MATEC Web of Conferences, EDP Sciences*, **2016**, 87, 1010.
106. Zaini, M.S.M., Syed Hassan, S.S.A., *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, **2016**, 20 (6), pp. 1390-1397.
107. Li Wei, H.Enis Karahan, S. Zhai, Y. Yuan, Q. Qian, K. Goh, A. Keong Ng, Y. Chen, *Journal of Energy Chemistry*, **2016**, 25 (2), pp.189-196.
108. С.А. Баскаков, Ю.В. Баскакова, В. М. Мартыненко, А. С. Лобач, С. А. Васильев, Ю. М. Шульга, А. А. Арбузов, А. А. Володин, Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин, Н. Ю. Шульга, Ю. Н. Пархоменко, А. Мищенко, Йогеш Кумар, А. Л. Гусев, *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*, **2016**, 9 (10), 25-42.
109. Soori, M. M., Ghahramani, E., Kazemian, H., Al-Musawi, T. J., Zarrabi, M., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2016**, pp.1-15.
110. YT Tang, XQ Ma, ZH Wang, QH Yu, Z Wu, *Thermochim. Acta*, **2017**, 657 , pp.12-19.
111. Feng D. , Zhao Y., Zhang Y., Che H., Sun S., *International Journal of Hydrogen Energy*, **2017** 42 (38), pp. 24035-46.
112. Erabee,I.K., Ahsan,A., Zularisam, A.W., Sathyamutry, R., Al-Rawajfeh, A.E.,



- Engineering Journal*, **2017**, 21 (5), pp.1-14.
113. Guida M.Y., *Indian Journal of Environmental Protection*, **2017**, 37 (8), pp.632-646.
114. Guida, M. Y. and A. Hannioui, *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, **2017**, 13 (1), pp.13-33.
115. Bhunghong, S., Aussawasathein, D., Hrimohum, K., Sriphalang, S.N, *Ciang Mai Journal of Sciences*, **2017**, 44 (2), pp.544-556.
116. Fu, J., Liu J., Sun,S., Zhuo Z., Liang K., *Huanjing Kexue Xuebao/Acta Sciental Circumstantial*, **2017**, 37 (3) pp.1021-1031.
115. Zhao, R., Yang, N., Liu L., Duan, R., Wang D., *Chemical Engineering Transactions*, **2017**, 61, pp. 829-834.
117. D. Vaibhav and T. Bhaskar, *Renewable Energy*, **2017**, pp.1-22.
118. R Wen, B Yuan, Y Wang, W Cao, Y Liu, Y Jia, Q Liu, *Environmental Science and Pollution Research*, **2017**, pp.1-10.
119. H. Anjum, F. Chemat, N. Gnanasundaram, *Air, Gas, and Water Pollution Control Using Industrial and Agricultural Solid Wastes Adsorbents*. Routledge, **2017**, pp.293-312.
120. Zhuo, Z., Liu, J., Sun, S., Kuo, J., Sun, J., Chang, K. L., & Fu, J., *Water Environment Research*, **2018**, 90(1), 30-41.
121. Yang M. , Bo Luo, Jingai Shao,Hanping Chen, *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 10(1):013108, February **2018**, DOI10.1063/1.5005013.
122. Gulab H. , K. Hussain, S. Malik, M. Hussain, March **2018**,Springer, DOI 10.1007/s12649-018-0238-5.
123. DHYANI, Vaibhav; BHASKAR, Thallada, *Renewable Energy*, **2018**, 129: 695-716.
124. Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., & Dai, J., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**,92, 958-979.
125. Liu, Z., Zhang, F., Liu, H., Ba, F., Yan, S., & Hu, J., *Bioresour. technology*, **2018**, 249, 983-991.
126. Wen, R., Yuan, B., Wang, Y., Cao, W., Liu, Y., Jia, Y., & Liu, Q., *Environmental Science and Pollution Research*, **2018**, 25(6), 5105-14.
127. X.P. Zhang, Chang-Jun Liu, Ren Q., Zhang S., *Green chemical engineering in China*, *Reviews in Chemical Engineering* , February **2019**, DOI: 10.1515/revce-2017-0038.
128. Ahmet Gurses, In book: *Integrating Green Chemistry and Sustainable Engineering, Natural Products in Adsorption Technology*, March **2019**, DOI: 10.1002/9781119509868.ch13.
129. Hoang Nguyen, Mohamad Jamali moghadam, Hossein Moayedi ,*Journal of Material Cycles and Waste Management* , **2019**, DOI: 10.1007/s10163-019-00872-y.
130. Weng, Z., Lin, J., Yan, M., Su, H., Zhang, S., Wang, G., & Kanchanatip, E., *Energy Procedia*, **2018**, 152, 1278-1283.
131. Zaini, M., Mohd, S., & Syed-Hassan, S. S. A., *Recent Innovations in Chemical Engineering (Formerly Recent Patents on Chemical Engineering)*, **2018** 11(1), 50-59.
132. Guan, L., Li, C., Sun, F., Hu, L., Gao, F., & Lin, Y. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **2018**,18(12), 8289-95.
133. Xie W , Wen S , Liu J , Xie W , Kuo J , Lu X , Sun S , Chang K , Buyukada M , Evrendilek F, *Bioresource Technology*, **2018**, 255:88-95.
134. Rostamian, R., Heidarpour, M., Afyuni, M., & Mousavi, S. F. (**2018**). Characterization and Sodium Sorption Capacity of Biochar and Activated Carbon Prepared from Rice Hus.
135. Sun, Y., Chen, J., & Zhang, Z. (**2019**). Biomass gasification using the waste heat from high temperature slags in a mixture of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Energy*, 167, 688-697.
136. Gulab, Hussain, Khadim Hussain, Shahi Malik, and Muhammad Hussain. "Effect of Process Conditions on Bio-oil Composition and Production from Catalytic Pyrolysis of Water Hyacinth Biomass." *Waste and Biomass Valorization* 10, no. 9 (**2019**): 2595-2609.

**6. Stefanova, M., Marinov, S., Jan Yperman and Robert Carleer, *Fuel*, 2005, 84, pp.71-79, "Reductive pyrolysis of Miocene-aged lignite lithotypes using MS and GC/MS detection systems for analysis of organic sulphur groups".**

Цитира се в:

1. M.Yossifova, S.Valceva, Sp.Nikolova, *Fuel Proc. Technol.*, **2011**, 92, pp.825-835.
2. Materazzi, S., Vecchio, S., *Appl. Spectroscopy Reviews*, **46** (4), pp. 261-340, **2011**.
3. Zhang,D., Yani,S., *Proceed. Comb. Inst.*, **2011**, 33 (2), 1747-53.
- 4.Schumann,R.,Stewart,W.,Miller, S.,Kawashima,N., Li,J.,Smart,R.,*Scien.Total Envir.*,**2012**,424, 289.
5. M.Xing, J. Kong, J.Dong, H.Jiao, *Envir. Engin. Science*, **2013**, 30, 273-279, ISSN:1092-8758.
6. P.Aytar, D.O.Aksoy, Y.Toptas, A.Cabuk, S.Kosa, H.Kosa, *Fuel*, **2014**, 116, 634-641.
7. Han,F., Meng,A., Li,Q., Zhang, Y., *J.Energy Inst.*,**2016**, 89, 94-100.

**7. Marinov, S.P., M.Stefanova, V.Stamenova, L.Gonsalvesh, R.Carleer and J.Yperman, *Journal of Fuel Chem. and Technology*, 2006, 34 (№ 3), pp.257-264, "Sulphur analysis of household briquettes using MS and GC/MS detection systems after reductive pyrolysis", ISSN 0253-2409.**

Цитира се в:

1. Yang Hui-min, W.Mei-jun, C. Li-ping, *Modern Chemical Industry*, **2009**, "Effects of reaction atmosphere on sulphur transfer and release during coal pyrolysis".
2. P.Gadjanov, *Bul. of the Geol. Society of Greece*, **2007**, "PAH's in fly ash from lignite combustion".
3. F.Liu, W Li, B Li, Z Bai, *J.of Fuel Chem. and Technol.*, **2008**,V.**36**, pp.6-9,

**8. Gonsalvesh L., Marinov SP, Stefanova M., R.Carleer, J.Yperman, *Fuel*, 2011, "Evaluation of elemental Sulphur in biodesulphurized low rank coals".**

Цитира се в:

1. Nair, K.K., Siddiqi, W.A., Kumar, R., R.Gogoi, Srivastava, C., Gopal, M., *Journal of Separation Science*, **2014**, 37 (9-10), pp. 1126-1133. ISSN:1615-9314.
2. Zheng, Dong, et al., *Journal of The Electrochemical Society* , **2015**, 162.1: A203-A206.
3. Al-Zahrani, Ibrahim, et al. ,*Journal of Chemistry* , **2015** .
4. Shamshiri Kourdestan,S., Habibi A., Ahmadi, M.,*Geomicrobiology Journal*, **2017**, 34 (4), pp.328-337.
5. Qi, X., Zhang, H., Zhang, C., Zhu, Z., Zhen, K., & Yang, L. (2019). The flotation behavior of coal-pyrite in high-sulfur coal. *Separation Science and Technology*, 54(16), 2718-2728.

**9. Marinov, SP., M. Stefanova, L. Gonsalvesh, V. Groudeva, P., Gadjanov, R. Carleer, J. Yperman, "Biodesulphurized low rank coal appraisal: Initial, treated, their bitumens and solid residues" , *Fuel Proc. Tech.*, 2011, 92, 2328-2334.**

Цитира се в:

1. P. Aytar, CM Kay, MB Mutlu, A Cabuk, *Energy&Fuels*, **2013**, In print, ACS Publications, ISSN:0887-0624.

2. Yang, Xinping, et al., *Canadian journal of microbiology*, **2014**, 61.1: 65-71.
3. Xia, Wencheng, Guangyuan Xie, Yaoli Peng, *Powder Technology*, **2015**, 277: 206-221.
4. Zhang Xiaoying, Tang Shiyang, Zhang Shuhua, *Chemical Engineer*, **2016**年 第7期, (7), pp.49-52.
5. Pyshyev, S., Prysiashnyi, Y., Shved, M., Namiesnik, J., Bratychak, M., *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2017**, 47(24), 2387-2414.

**10. L.Gonsalvesh, SP. Marinov, M.Stefanova, Y.Yurum, A.G.Dumanli, G.Dinler-Doganay, N.Kolankaya, M.Sam, R.Carleer, G.Reggers, E.Thijssen, J.Yperman, "Biodesulphurized subbituminous coal by different fungi and bacteria studied by reductive pyrolysis. Part 1: Initial coal." *Fuel*, 2008, 87, pp. 251-258.**

Цитира се в:

1. M.Yossifova, S.Valceva, Sp.Nikolova, *Fuel Proc. Technol.*, **2011**, 92, pp.825-835.
2. Zubkova, V., *Anal. Bioanal. Chemistry*, **2011**, 399 (9), pp. 3193-09.
3. PK Singh, AL Singh, A.Kumar, *Fuel*, **2013**, 106, 876-879.
4. FF.Hong, H.He, JY Liu, XX Tao, L.Zheng, YD Zhao, *The Scient. World J.*, **2013** art.no.184964, ISSN: 1537-744X(Online).
5. Picoli,M.R., Astuti,P., Ahmad,F., Solihat,N.A., *Pros.SEMIRATA*, **2013**, 1(1).
6. Xia, Wencheng, Guangyuan Xie, Yaoli Peng, *Powder Technology*, **2015**, 277: 206-221.
7. Twardowska, Irena. , *Environmental Microbial Biotechnology*. Springer International Publishing, **2015**. 1-31.
8. SS Etemadzadeh, G Emtiazi, Z Etemadifar, *Current Microbiology*, **2016**, 72 (6),707-715.
- 9.Srabani Mishra, Nilotpala Pradhan, Sandeep Panda, A.Akcil, *Fuel Processing Technology*, **2016**, 152,pp.325-342.
10. Goyal, S.C.S., *J.Pharmacog. Phytochem.*, **2019**, 8 (6), 40-43.
11. Sh. Kourdestani Shatav, A.Habibi, and M. Ahmadi. *Geomicrob J.*, **2016**, pp. 1-10.
12. Ge Yufeng ; Xu Gang ; Liu Long ; Xu Xiaolin, *Journal of Shihezi University (Natural Science Edition)* (**2016/12/15**), pp. 524-528.
13. Iram, A., Akhtar, K., Ghauri, M.A., *Annals of Microbiology*, **2017**, 67 (3), pp. 275-286.
14. Shamshiri Kourdestani, S.Habibi A., Ahmadi, M., *Geomicrobiology Journal*, **2017**, 34 (4), pp. 328-337.
15. Ofori Sarpong, G., Adjei, D. K. and Amankwah, R. K., *Ghana Mining Journal*, **2017**, 17, (2), pp.56-65.
16. Mishra, S , Akcil, A. , Panda, S. , *Energy and Fuels*, **2018**,V. 32, Issue 3, 15 March pp. 2869-77.
17. Ye J, P.Zhang, G.Zhang, S.Wang, M.Nobi, Q.Zhang, H.Zhang, *Journal of Cleaner Production* , **2018**, 197(1):562-570.
18. Deska M. , Głodniok, M. , Ulfig, K., *Journal of Ecological Engineering*, **2018** | V. 19, No. 2, 213-220.
19. Çelik, P. A., Aksoy, D. Ö., Koca, S., Koca, H., & Çabuk, A.. *International journal of environmental science and technology*, **2019**, 16(4), 2115-32.
20. Mu, X. G., Jin, Z. X., Gao, F., Peng, Y., Gong, L. S., & Liu, J. F. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, **2019**, 1-14.

**11. L.Gonsalvesh, SP. Marinov, M.Stefanova, R.Carleer, J.Iperman, "Organic sulphur alterations in biodesulphurized low rank coals", *Fuel*, 2012, 97, pp.489-503.**

Цитира се в:

1. M.Xing, J. Kong, J.Dong, H.Jiao, Thiophenic Sulfur Compounds Released During Coal Pyrolysis, *Environmental Engin. Science*, 30 (2013), 273-279, ISSN: 1092-8758.
2. P.Aytar, D.O.Aksoy, Y.Toptas, A.Cabuk, S.Kosa, H.Koca, *Fuel*, 2014, 116, pp.634-641.
3. A. Bechtel, A. I. Karayığit, R. F. Sachsenhofer, H. İnaner, K. Christanis, R. Gratzner, *International Journal of Coal Geology*, V. 134–135, 15 November 2014, Pages 46–60, ISSN:0166-5162.
4. Yang, Xinping, et al., *Canadian journal of microbiology*, 2014, 61.1: 65-71.
5. Zhao, Hui-Ling, et al, *Fuel Processing Technology*, 2015, 131: 304-310.
6. Liu, Tong, Jinhui Hou, and Yaoli Peng., *Environ. Progress & Sustain. Energy*, 2015.
7. Xia, Wencheng, Guangyuan Xie, and Yaoli Peng., *Powder Technology*, 2015, 277: 206-221.
8. Twardowska, Irena., *Environmental Microbial Biotechnology*. Springer International Publishing, 2015. 1-31.
9. Wei, Q., Tang, Y.-G., Li, W.-W., Li, L., Zhao, Z.-F., "Research advances on organic sulfur structures in coal", *Meitan Xuebao/Journal of the China Coal Society*, 2015, 40 (8), pp. 1911-23.
10. J.Lasek, J.Zuwala, Prezemysl Chemiczny, 2015, 94 (4), 470-478.
11. Liu, Tong, Jinhui Hou, and Yaoli Peng, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2016, 35 (2), pp. 374 - 37.
12. Meng, N., Jiang, D., Liu, Y., Gao, Z., Cao, Y., Zhang, J., Gu, J., Han, Y., *Fuel*, 2016, 186, pp. 394-404.
13. Liu, Tong, Jin-hui Hou, and Yao-li Peng, *Int. Journal of Mineral Processing*, 2017, 162.
14. Liu, Tong, Jin-Hui Hou, and Yao-Li Peng., *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017, 36 (2), pp. 595-599.
15. Pájaro-Payares, A. A., Espinosa-Fuentes, E. A., Colpas-Castillo, F., Rodriguez-Ruiz, J., Fernandez-Maestre, R., & Meza-Fuentes, E. Efecto del *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 2017, 41 (160), 361-369.
16. Makgato, S.S., Chirwa, E.M., *Journal of Environmental Management*, 2017, 201, pp. 294-302.
17. Zhang, W., Yang, J., Che, X., *Journal of China University of Mining and Technology/Zhongguo Kuangye Daxue Xuebao*, (2017), 46 (4), pp. 877-887.
18. Maciel, G. P. D. S., Silva, J. M. D., Bispo, M. D., Krause, L. C., Jacques, R. A., Zini, C. A., Caramão, E. B., *Comprehensive two-Dimensional gas Samer, Mohamed (Editor). Pyrolysis [recurso eletrônico]. Rijeka, Croatia: INTECH*, 2017, pp.[89]-125.
19. Hou J., Y. Ma, S. Li, W. Shang, License [CC BY-NC-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/), April 2018, DOI: 10.1016/j.crcon.2018.04.004.
20. Hou J., Y. Ma, S. Li, J. Shi, L. He, J. Li, *Fuel*, 2018, Volume 231, 1 November, Pages 134-44.
21. Deska, M., Głodniok, M., Ulfik, K., *J. of Ecological Engineering*, 2018, Vol. 19 (2).
22. Tang L., S. Chen, S. Wang, X. Tao, H. He, L. Zheng, C. Ma, Y. Zhao, *Fuel Processing Technology*, 177, 2018, pp.194-199.
23. Hu, T., Yang, Y., Zhang, M., Gao, Y., Cheng, Q., & Ji, H. (2019). Biodesulfurization of coal using *Rhodococcus erythropolis* SX-12 and *Acidithiobacillus ferrooxidans* GF: A two-step approach *Energy Science & Engineering*, 7(1), 162-169.
24. Yao, Q., Sun, M., Gao, J., Wang, R., Zhang, Y., Xu, L., & Ma, X. (2019). Organic sulfur compositions and distributions of tars from the pyrolysis of solvent pretreatment vitrinite of high sulfur coal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
25. Mu, X. G., Jin, Z. X., Gao, F., Peng, Y., Gong, L. S., & Liu, J. F. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2019, 1-14.
26. Hou, J., Ma, Y., Li, S., & Shang, W. (2018). *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 86-93.

27. Hu, T., Yang, Y., Zhang, M., Cheng, Q., & Gao, Y. (2018). Research on Coal Desulfurization of Pseudomonas Stutzeri.

**12. L.Gonsalvesh, S.P. Marinov, M.Stefanova, R.Carleer, J.Iperman, *Fuel*, 2013, 103, pp. 1039-1050, "Biodesulphurization of low rank coal: Maritza East lignite and its "humus-like byproducts".**

Цитира се в:

- 1.S.Mishra,P.P.Panda,N.Pradhan, D.Satapathy, U.Subudhi, SK Biswal, BK Mishra, *Fuel*, **2014**,11 415-421.
2. Xia, Wencheng, Guangyuan Xie, and Yaoli Peng, *Powder Technology*, **2015**, 277: 206-221.
3. Yu, Feng-Li, et al., *RSC Advances*, **2015**, 5.104: 85540-46.
4. Zhao, S., He, H., Yu, Z., Leng, Y., *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2015**, 9 (9), pp. 4585-90.
5. Liu, T., Hou, J., & Peng, Y. , *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **2015**.
6. Twardowska, I. , *Environmental Microbial Biotechnology* , **2015**, pp. 1-31, Springer International Publishing.
7. Yu, S., H. Li, Q. Yao, S. Fu, G. Zhou, *RSC Adv.* , **2015**, v.. 5, 84471-82.
8. E.G.Filcheva, Bulgarian humic substances society and humus substances researches in Bulgaria, BUHS-IV<sup>th</sup> National conf. with Intern. Part., 8-10 September, Sofia, **2016**, Proceed., pp.15-59, (ISBN 978-619-90189-2-7).
9. Yu,F., Liu C., Yuan,B., Xie,P., Xie,C., Yu,C., *Fuel*, **2016**, *177* , 39-45.
10. Li L., Duan, Z., Chen J., Xiang Y., Xia D., *RSC Advances*, (**2017**), *7* (62), pp. 38902-10.
11. Bhupendra SK, Barun K Nandi, *Energy Exploration & Exploitation*, **2018** April, License CC BY 4.0, DOI 10.1177/0144598718768981.
12. Niu Y., D.Yang, H.Xu, H.Guo, S.Wu, *Fuel*, **2018**, 218:342-349, DOI: 10.1016/j.fuel.2018.01.047.
13. Niu Y. , X. Niu, S. Wu, C.Li, J.Chen, Z. Su, *IOP Conference Series Materials Science and Engin.*, August **2018**, 394(4):042046, License CC BY 3.0, DOI: 10.1088/1757-899X/394/4/042046.
14. Qi, X., Zhang, H., Zhang, C., Zhu, Z., Zhen, K., & Yang, L. (**2019**). The flotation behavior of coal pyrit in high-sulfur coal. *Separation Science and Technology*, *54*(16), 2718-2728.
15. Meng, X., Li, L., Li, K., Zhou, P., Zhang, H., Jia, J., & Sun, T, *Journal of Cleaner Production*, **2018**, *176*, 391-398.
16. Çelik, P. A., Aksoy, D. Ö., Koca, S., Koca, H., & Çabuk, A. , **2019**, *International journal of environmental science and technology*, *16*(4), 2115-2132.
17. Ken, B. S., & Nandi, B. K. (**2018**). Effect of some operational parameters on desulphurization of high sulphur Indian coal by KOH leaching. *Energy Exploration & Exploitation*, *36*(6), 1674-1691.

**13. Stefanova,M., L.Gonsalvesh, S.P. Marinov, J.Czech, R.Carleer, J.Yperman, *Bulg. Chemical Commun.*, Spec. Issue A, 2014, 46, pp.123-8, "Reductive pyrolysis of leonardite humic acids".**

Цитира се в:

1.E.G.Filcheva, Bulgarian humic substances society and humus substances researches in Bulgaria, BUHS-IV<sup>th</sup> National conf. with Intern. Part., 8-10 September, Sofia, **2016**, Proceed., pp.15-59.

**14.Maya Stefanova, Lenia Gonsalvesh , Stefan Marinov, Jan Czech, Robert Carleer, Jan Yperman, "Reductive pyrolysis of Miocene-aged lignite humic acids, Bulgaria", *Fuel*, 2016, 165, 324–330.**

Цитира се в:

1.E.G.Filcheva, Bulgarian humic substances society and humus substances researches in Bulgaria,

- BUHS-IV<sup>th</sup> National conf. with Intern. Part., 8-10 September, Sofia, **2016**, Proceed., pp.15-59.
2. Xiao, Z., Zhou, H., Hao, J., Zhi, K., Liu, Q., *Fuel*, **2017**, 193, pp. 322-330.
  3. Atanassova ID, BE Hristov, T.Shishkov, SH Doerr, Archives of Agronomy and Soil Science, **2017**,63(12), DOI: 10.1080/03650340.2017.1304639.
  4. Chen, H., Blosser, G. D., Majidzadeh, H., Liu, X., Conner, W. H., & Chow, A. T., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2018**, 134, 371-380.
  5. Cheng, G., Niu, Z., Zhang, C., Zhang, X., & Li, X. *Applied Sciences*, **2019** ,9(7), 1356.

**15. Kosateva, A., M. Stefanova, S. Marinov, J. Czech, R. Carleer, J. Yperman, "Characterization organic compounds in leachates from Bulgarian lignites by spectroscopy, chromatography and reductive pyrolysis", *Intern. J. of Coal Geology*, 2017, 183, pp. 100-109.**

Цитира се в:

1. Atanassova ID, BE Hristov, T.Shishkov, SH Doerr, Archives of Agronomy and Soil Science, **2017**, 63(12), DOI: 10.1080/03650340.2017.1304639.
2. Shustov, O. O., Bielov, O. P., Perkova, T. I., & Adamchuk, A. A., **2018**, *Scientific Bulletin of National Mining University*, (3), 5-13.
3. Ojeda, A.S., Ford S.J., Galluci R.M., Environmntal geochemistry and health, **2018**, 1-17.
4. Zhu, Y., Vieth-Hillebrand, A., Noah, M., & Poetz, S., *International Journal of Coal Geology*, **2019**, 203, 74-86.
5. Czeh,T., Marchewicz,A., Sobczyk,A.T., Krupo, A., Jaworek,A.,Rosiak,D., *Proc.Safety Env.Prot.*,**2019**.

**16. Marinov\*, S.P., L.Gonsalvesh, M.Stefanova, J.Yperman, R.Carleer, G.Reggers, Y.Yurum, V.Groudeva, P.Gadjanov, *Thermochim. Acta*, 2010, 497, 46-51, "Combustion behaviour of some biodesulphurized coals assessed by TGA/DTA", ISSN 0040 603**

Цитира се в:

1. Chukwu, M., Folayan, C.O., Pam, C.Y., Obada, D.O., *J. Combustion*, **2016**.
2. Zhao, X., Wang, Q., Xiao,H., Mao,Z., Chen,P., Sun, J., *Fuel Proc. Techn.*, **2013**, 110, 63-93.
3. Liu,Y., Fu,P., Zhang,B., Yue,F., Zhou,H., Zheng,C., *Fuel*, **2016**, 181, 1244-56.
4. Ju,C., Zhang, S.F.,Wen, L.Y., Bai, C.G., Lu,X.W., Wang,K., *J.China Coal Soc.*, **2011**, 36 (8), 1370-74.
5. Liu,T., Hou,J., Peng,Y., *Env. Progr.&Sust.Energy*, **2016**, 35 (2), 374-379.
6. Ohm,T.I., Chae,J.S., Lim, J.H., Moon, S.H., *Clean Techn.*, **2013**, 19 (1), 30-37.
7. Fu,C.G., Ma, S.B., Tian, Y.S., Xue,D.Q., Zhang, L.H., Hou,S.L., *Adv. Mater. Research*. **2014**, 1008, 833-838, *Trans.Tech., Publ.*
8. Moon, C., Sung,Y., Ahn,S., Kim,T., Coi,G., Kim,D., *Appl. Them. Engin.*, **2013**, 54 (1), 111-119.
9. Ahn,S., Choi,G., Kim,D., *Biomass Bioenergy*, **2014**, 117, 415-421.
10. I.K.,Oikonomopoulos, M.Perraki, N.Tougiannidis, Perrki,T., Kasper,H.U., Gurk,M., *Appl. Clay Science*, **2015**, 103, 1-9.
11. Oikonomopoulos,I.K., Tougiannidis, N.Perraki,T., Gurk,M., *Energy Sources, Part A.*, **2016**,

38 (11), 1562-68.

12. Yurdakul,S., Renewable Energy, **2016**, 89, pp.215-223.
13. Aytar,P., Kay, C.H., Mutly, M.B., Çabuk,A., Energy&Fuels,**2013**, 27 (6), 3090-98.
14. Guo,B., L.Gong,E.Duan, R.Liu, A.Ren, Han,J., Zhao,W., J. Air&Waste Managm. Assec, **2012**, 62 (4), 485-488.
15. Ayrar, P., D.O. Aksoy, Y.Toptas, A.Çabuk, S.Koca, H.Koca, Fuel, **2014**, 116, 634-641.
16. J.WoAn, Seon Yool Ahn at al., (Chinese), **2010** ,V.15 (6),pp.34-40.
17. Journal Electric Power, (Chinese), **2010**, doi: 10.3969/j.issn.1672-3643, 2010.zl052.
18. J. Woo An, Seong Yool Ahn at al., Kosco Symposium, **2010**, (Chinese) (6) , pp. 419-425
19. Mishra, S., Panda, S., Pradhan, N., Biswal, S.K., Mishra, B.K., *I. Biodeter. and Biodegradation*, **2017**, 120, pp. 124-134.
20. Qi, X., Li, Q., Zhang,H., Xin, H., *Journal of the Energy Institute*, **2017**, 90 (4), pp. 544-555.
21. Naktiyok ,J., Bayrakcerken,H., Ozer,A.K., Gulaboglu, M.S technique, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2017**, 129 (1), pp. 531-539.
22. Ohm, T., Chae, J., Kim, Y., Moon, S., *Journal of Renewable Materials*, **2017**, 5 (1), pp.13-21.
23. Mishra S., Ata Akcil, S.Pandra, C.Erust, *Hydrometallurgy*, **2018**, 176:166-175, March, DOI 10.1016/j.hydromet.2018.01.021.
24. Bhanjadeo M., K. Rath, D. Gupta, N. Pradhan, S. K. Biswal, B. K. Mishra, U. Subudhi, *PLos One*, **2018**,13(3) : e0192536.https: DOI 10.1371/journal.pone.0192536.
25. Şener B., D.Öz Aksoy, P.Aytar, Y.Toptaş, H.Koca, A.Çabuk, *Hydrometallurgy*, **2018**,182, DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.10.017.
26. Naktiyok,J., *Energy Sources*, Part A, **2019**, pp.1-11.
27. Noktiyok J., *Energy&Fuels*, **2018**, 32 (2), pp. 2299–2305, DOI: 10.1021/acs.energyfuels. 7b02296
28. Zhang Y, Y. Li, Y. Huang, S. Li, W. Wang, Characteristics of mass, heat and gaseous products coal spontaneous combustion using TG/DSC–FTIR technology, *J Therm Anal Calor.* (**2018**)131: 2963. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6738-x
29. Umar D. F., M. Shimojo, RM. N. Madiutom, Indonesian Min. J.,**2018**, 21 (2),pp 127-139, DOI: https://doi.org/10.30556/imj.Vol21.No2.2018.919, ISSN: 0854-9931.
30. He, Z., Srinivasakannan, C., Liu, C., Gao, J., Jia, L., & Ruan, R. *Materials Research Express*, **2019**.
31. P.A.Celik , Aksoy DO, Koca S. , Koca H. , Çabuk A.,\_International journal of Environmental Science Technology, **2019**, 16 (4),pp.2115-2132,Springer,DOI: 10.1007/s13762-019-02232-7.
32. Wang K., Liu X., JL Deng, Zhang Y., Jiang S., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , Effects of pre-oxidation temperature on coal secondary spontaneous combustion, **2019**, 19March,Springer, DOI: 10.1007/s10973-019-08138-3.
33. Mureddu, M., Dessi, F., Orsini, A., Ferrara, F., & Pettinau, A. (**2018**). Air-and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 212, 626-637.
34. Zhang, Y., Li, Y., Huang, Y., Li, S., & Wang, W. (**2018**). Characteristics of mass, heat and gaseous products during coal spontaneous combustion using TG/DSC–FTIR technology. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(3), 2963-2974.
35. Kumar, A., Singh, A. K., Singh, P. K., Singh, A. L., Saikia, B. K., & Kumar, A. (**2019**). Desulfurization of Giral lignite of Rajasthan (Western India) using Burkholderia sp. GR 8–02. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 1-17.
36. Xu, J., Liu, X., Song, C., Du, Z., Wang, F., Luo, J., & Zhou, A. (**2019**). Biodesulfurization of high sulfur coal from Shanxi: Optimization of the desulfurization parameters of three kinds of bacteria. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-19.
37. Magida, N. E., Bolo, L. L., Hlangothi, S. P., Dugmore, G., & Ogunlaja, A. S. (**2019**). Co-combustion Characteristics of coal-Scenedesmus Microalgae Blends and Their Resulting Ash. *Combustion Science and Technology*, 1-18.
38. NAKTIYOK, J., ÖZER, A. K., & GÜLABOĞLU, M. Ş. The Combustion Behavior and Kinetics Dost (Oltu) Coal. Erzincan ÜniversitesiErzincan UniversityFen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Journal of

**17. Marinov\*, S.P., M.Stefanova, L.Gonsalvesh, N.Kazakova, V.Shevkopljas, L.Butuzova, *Oxid. Commun.*, V.34, 900-911 (2011),”Biodepyritisation of high sulphur low rank coal from Maritza East deposit, Bulgaria”.**

Цитира се в:

1.Ning P., J. Zhang, D. Zhang, A. Wei, Q. Wu, S. Li, *Oxidation Communications*, **2018**, 41, No 1, 45–52.

2. Mitkov S. , B. Malcheva, D. Yordanov, I. Penchev, *Oxidation Communications*, **2018**,41(1):61-70.

**18. I.I.Maes, D.V.Franco, J.Yperman, J.Mullens, L.C.Van Poucke, S.C.Mitchell, S.P.Marinov, “Study of the sulphur functionalities and physical characteristics of a Bulgarian lignite by desulphurization techniques”, *ICCS’95, Oviedo, Proc. (Eds.J.A.Pajares et al.) 1995, Vol.2, pp.1677-1680, ISBN: 0-444-82227-5.***

Цитира се в:

1.M.Stefanova, DR Oros, A Otto, BRT Simoneit, *Organic Geochemistry*, **2002**,V. **33**,pp.1079-1091.

**19. S.P. Marinov, L. Gonsalvesh, M. Stefanova, Y .Yurum, A.G. Dumanli, N.Kolankaya, M. Sam, R .Carleer, G. Reggers and J. Yperman, “Reductive Pyrolysis Study of Biodesulfurized Subbituminous Coal”, *ICCS&T, 28-31 August, 2007, Nottingham, UK, Proceed.,5 pages.***

Цитира се в:

1.М.Йосифова „Международни конференции по въглищни науки и технологии” in *Review of the Geological Society*, V.68, part 1-3, p.212 (2007).

**20. M.Stefanova, L.Gonsalvesh, SP.Marinov, A.Popova, J.Czech, R.Carleer, J.Yperman, “An overview on reductive pyrolysis of lignite humic scids study: scope and application, *BUHS – IV<sup>th</sup> National conf. with Intern. part., 8-10 September, Sofia, 2016, (ISBN 978-619-90189-2-7), Proceed. (Eds. E.Filcheva et al.), pp. 266-274.***

Цитира се в:

1.E.G.Filcheva, *Bulgarian humic substances society and humus substances researches in Bulgaria, BUHS-IV<sup>th</sup> National conf. with Intern. Part., 8-10 September, Sofia, 2016, Proceed., pp.15-59, (ISBN 978-619-90189-2-7).*

**Σ 328 цитата**



## РАЗДЕЛ XI. СПИСЪК НА ПРОЕКТИ, СВЪРЗАНИ С МАТЕРИАЛА ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

### РЪКОВОДСТВО НА БЪЛГАРСКИЯ ЕКИП В НАЦИОНАЛНИ И МЕЖДУНАРОДНИ ПРОЕКТИ

1. **Договор X-1110/01-МОН (2001-2004)**, Изследване върху сърата, нейните емисии и възможности за десулфуризация на лигнитни въглища от „Маришкия басейн“.
2. **Договор ВУ-ЕЕС-304/07 МОН (2007-2011)**, Подобряване на екологичните и технологични показатели на високосернисти въглища чрез биодесулфуризация.
3. **Fund for Scientific Research – Flanders (FWO-Vlaanderen) VS03N/2003 (2003-2005)**, „AP-TPR-TPO-MS and AP-TPR-GC/MS study of sulphur functionalities in humic acids and house-hold briquettes in view of their environmental effects“.
4. **Fund for Scientific Research – Flanders (FWO-Vlaanderen) VS.126.05N/2005 (2005-2007)**, „AP-TPR-TPO-MS and AP-TPR-GC/MS study of sulphur functionalities in coal and their products “.
5. **Fund for Scientific Research – Flanders (FWO-Vlaanderen) VS.018.09N/2009 (2009-2010)**, „Reductive pyrolysis and spectroscopic detection techniques for studying Sulphur alteration using biodesulphurization treatment on fossil fuels“.
6. **Fund for Scientific Research – Flanders (FWO-Vlaanderen) VS.033.10N/2010 (2010-2012)**, „Reductive pyrolysis and programmed oxidation coupling with spectral detection techniques to study sulphur alterations and combustion behavior of biodesulphurized fossil fuels“.
7. **BAS - TÚBITAK TBAG-U/139 (104T386) (2005-2007)**, „Sulphur study of biodesulphurized fossil fuels “.
8. **BAS – TÚBITAK (2009-2011)**, „Combining genetic engineering methods with microbial desulfurization to improve the organic sulfur removal from Turkish and Bulgarian coals“.
9. **БАН – НАНУ, ДонНТУ (2007-2011)**, „Разработване на научни основи по комплексна преработка на изкопаеми горива с повишено съдържание на хетероатоми“.
10. **БАН – НАНУ, ДонНТУ (2013-2017)**, „Разработка на научни основи на комплексна преработка на нискокачествени изкопаеми горива за решаване на проблеми на екологията и икономия на суровините“.



