

РЕЦЕНЗИЯ

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

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

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

1. Предмет на рецензиране

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

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

2. Кратки биографични данни

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

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

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

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

4. Познание на проблема

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

В този раздел е направен преглед на публикуваните научни резултати, които обхващат постиженията в развитието на методите за определяне на органичната сярата и нейни съединения във въглища и други твърди, нелетливи материали на въглищна основа. В лабораторията по „Химия на твърди горива”, ИОХ-БАН определянето на органичната сярата и нейните функционалности във въглищата се е извършвало чрез т.н. „мокри“ химични методи за анализ. С усъвършенстване на методите, органични серни съединения се определят чрез прилагане на пиролиз. Основните съединения, които количествено са определени чрез GC/MS детекционна техника, са образуваните се летливи серни съединения: H_2S , CO_2 , CH_2S и SO_2 . По-късно за качествено и количествено определяне на серните функционалности е прилаган термокинетичен подход. В последствие се предлага модифицирана версия на редукционния метод - „метод на температурно-програмирана редукция при атмосферно налягане“ (AP-TPR). AP-TPR при наличие на серно специфични детектори, дава възможност да се получи качествена и количествена информация за видовете сярата и серните функционалности в летливи вещества при пиролиз на въглища. По-късно се преминава през различни етапи и се въвежда AP-TPR техника, приложена в комбинация „on-line“ с MS анализатор и оригинално подобрене: GC/MS детекционна система, свързана „off-line“ с AP-TPR техника. Постигат се количествени изследвания за съдържание на серни функционални съединения на молекулно ниво като се използва N_2 или Ag с изходна проба от 10-30 mg.

5. Методика на изследването

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

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

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

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд

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

Дисертационният труд е изграден, както следва:

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

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

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

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

IV. Резултати и дискусия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

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

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

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

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

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

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

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

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

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

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

9. Лично участие на автора

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

10. Автореферат

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

11. Критични забележки и препоръки

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

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

12. Лични впечатления

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

13. Препоръки за бъдещо използване на дисертационните приноси и резултати

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

07.03.2020 г.

Рецензент:
(Проф. д-р Екатерина Филчева)

REFeree REPORT

By Prof. Ekaterina Georgieva Filcheva, PhD of Doctoral Thesis in the field of higher education: 4. "Natural Sciences, Mathematics and Informatics"; professional area: 4.2. "Chemical Sciences"; scientific specialty "Organic Chemistry", Author: Assoc. Prof. Stefan Penchev Marinov, PhD. Topic: "Development and application of reductive pyrolysis in the study of organic sulphur forms in fossil fuels and biomass organic matter composition"

1. Subject of review

The production of Assoc. Prof. Dr. Eng. Stefan Marinov has been established with the requirements of Art. 26 paragraph 2 and 3 of the Law on the Development of Academic Staff in the Republic of Bulgaria and the Regulations for its implementation, as well as the criteria presented in an annex to the Regulations for the Application of the Law in the Institute of Organic Chemistry with the centre of phytochemistry (IOCCP), BAS for the scientific degree "Doctor of Sciences" and significantly exceeding the minimum requirements by more than 750 points (Total: A, B, D, E, E = 1673 points (882 points minimum)).

The pack of documents presented for review in paper and electronic form contains: CV (European standard), DSc thesis, thesis abstract (Bul. and Engl.), reference for compliance with the criteria for the scientific degree "Doctor of Sciences", copies of diplomas for PhD and Assoc. Professor degrees, a list of 26 publications in scientific journals, 14 reports in the scientific conferences with full texts of related with the presented thesis, a list of 30 conferences where the results have been reported, a list of citations, information about participation in research projects, supper visor of PhD student Lenia Gonsalvesh-Musakova, titled „Sulphur and organic sulphur alterations in biodesulphurized low rank coals”, 2012, Hasselt University and Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, BAS, List of National (5) and International projects (10), Separation protocols (5). The materials have been prepared in accordance with the Law for the Scientific Development in Bulgaria, the Rules of its Application as well as of the Internal Rules and Regulations of the Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry (IOCCP) for acquiring the scientific degree "Doctor of Sciences".

2. Brief Biographical data

Assoc. Prof. Dr. Stefan Marinov was born on 12.02.1955. In 1980 he graduated the Chemical Technology Metallurgy University - Sofia and continued his education (1980-1985) at the IOCCP, Bulgarian Academy of Sciences, where he acquired a PhD degree (1986). The same year he started his scientific carrier as Assistant Prof. In the same Institute she consecutively occupies all academic positions from "chemist" to "Assoc. Prof." in 2001.

Assoc. Prof. Dr. Stefan Marinov holds Post Doc Position in Belgium: in 1993 for 3 months and 2 times was "Invited scientist": 1994-1995 for 6 months and in 2000 for 2 months. Preparation as a full-time doctoral student, habilitation through 2001, visiting and working in prestigious laboratories, the management of national and international projects formed Assoc. Prof. Dr. Stefan Marinov as an experienced specialist in working with precision equipment, ability to interpret results as well as good communication and teamwork skills.

3. Actuality of the thesis topic.

In Bulgaria, the main pollutants, depending on the region, are dust, sulfur dioxide, nitrogen oxides, lead aerosols, ammonia, phenol, hydrogen sulfide. The latter is the cause of acid rain, affecting plants, metals, destroying rocks, buildings, cultural monuments, and killing animals in rivers and lakes. This is a significant environmental problem when burning fuels, especially high sulfur coal. To determine the properties of solid fossil fuels, a methodology and accurate technique are needed to characterize the content of sulfur compounds and other groups of individual organic compounds in coal and other solid natural products before and after desulphurization treatments, and to determine the volatiles of lignin cellulose biomass. This is clearly formulated aim and the five experimental tasks in the dissertation. The studies performed are methodological contributions related to the determination of the sulfur compounds content,

conclusions and environmental contributions. They relate to the goals set and the topics discussed in the EU and also to the “Green Deal”, particularly relevant at the moment, which emphasizes the relevance of the thesis.

4. Familiarity with the scientific problem

The candidate's very well-informed knowledge is evident from the literature review, made very critically, which gives an idea of the author's personal opinion as well as the literature used. The literature review covers 14 pages, about 1/10 of the dissertation. 205 references were cited, 45% of which were published after 2000. This proves both the actuality of the problem being developed and the author's very good awareness of the presence and quantitative determination of sulfur in various forms and the removal of organic sulfur from coal, methods of pyrolysis, and the application of non-destructive, direct instrumental techniques for this purpose.

This section published scientific findings covering developments in methods for the determination of organic sulfur and its compounds in coal and other solid, non-volatile, coal-based materials. In the laboratory of Fuel Chemistry, IOCCP-BAS, the determination of organic sulfur and its functionality in coal was carried out by so-called “wet chemical” methods. By refining the methods, organic sulfur compounds are determined by pyrolysis. The major compounds quantified by GC/MS detection technique are volatile sulfur compounds formed, i.e. H₂S, COS, CH₂S and SO₂. Later on, a thermo kinetic approach was applied to the qualitative and quantitative determination of sulfur functionalities. Subsequently, a modified version of the reduction method, the "APP TPR", is proposed. AP-TPR, in the presence of sulfur-specific detectors, provides qualitative and quantitative information on the types of sulfur and sulfur functionality in volatile substances in coal pyrolysis. Later, it went through various stages and introduced the AP-TPR technique implemented in combination "on-line" with the MS analyzer and the original enhancement: GC/MS detection system connected "off-line" with the AP-TPR technique. Quantitative studies are performed for the content of sulfur functional compounds at the molecular level using N₂ or Ar with a starting sample of 10-30 mg.

5. Methodology of the study

The chosen research methodology allows achieving the set goal and the five tasks that are solved in the dissertation.

1. Materials **A.** Coal samples: Lignites “Maritza East”, “Elhovo”, “Katrishte”, “Stanianci” - Bulgaria; “Kairhan-Beypazar”-Turkey and “Mequinenza”-Spain; Sub-bituminous coal “Bobov Dol” and “Pirin”- Bulgaria, Low and high rank coal “Donetsk”, Donbass basin, Ukraine. **B.** Coal products (lithotypes, humic acids) and biomass: Lithotypes from “Maritza East” lignites; Humic acids from “Maritza East” lignites, “Stanianci” and from leonardite; Humus-like products from biodesulfurized lignites “Maritza East”; House-hold briquettes for burning based on coal and sawdust; Waste biomass products; The following materials were supplied from the commercial experimental testing network: Cellulose - ARBOGEL BE 600/30 from JRS.EU; Lignin - №470996 - 100G, Sigma-Aldrich; Xylan (hemicellulose analogue and substitute) - No.95588, Wood – “Fluka” birch. **C.** Microbial organisms. The following microorganisms were used: *Trametes versicolor* (ATCC No. 200801), (TV-1), (TV-2), fungi; *Pleurotus Sajor-Caju*, (PSJ) fungi; *Phanerochaeta Chrysosporium* (ME446), (PC), fungi; Mixed cultures of microorganisms (ATCC No. 39327), (MC), bacterium; *Sulfolobus Solfataricus* - (ATCC No. 35091) (SS) a thermophilic and acidophilic bacterium; *Acidothiobacillus ferrooxidans* (A. ferrooxidans) bacterium; *Pseudomonas putida* (PP) bacterium; Pure cultures of microorganisms were obtained from the American microbial bank ATCC (American Type Culture Collection).

2. Methods and Instrumental Techniques: The method of reduction pyrolysis over a 25-year period has been applied and refined, with improvements to the pyrolytic reduction method and the corresponding AP-TPR technique. A potentiometric detection system was used to track and semi-quantify the H₂S formed from the pyrolysis reactions at specific temperatures for the various sulfur-containing compounds. An advanced AP-TPR reactor was used in the improvement of the AP-TPR technique. The AP-TPR technique is combined with a pyrolysis gas potentiometric detection system. At this stage, Assoc. Prof. Dr. Marinov joins a team to refine the

reduction AP-TPR method and apply the appropriate detection technique to study sulfur organic functionality in coal. The next step in the AP-TPR-MS pyrolysis reactor is the on-line coupling, which avoids the pyrolysis gases to condense until they enter the mass spectrometer. The AP-TPR-GC/MS "off-line" incorporates a powerful GC/MS analytical detection system. The AP-TPR pyrolyzer is connected "off-line" to a GC/MS apparatus for the analysis of pyrolysis gas emissions. The pyrolysis gases released from the TPR reactor pass through tubes filled with Tenax absorbent which are cooled in ice. The tubes were replaced at 50°C temperature intervals in the range of 250 to 950 °C, depending on the sample tested. The absorbent gases are directed for analysis by thermal desorption, etc. TD-GC/MS. This approach of study with the AP-TPR technique makes it possible to investigate a plurality of sulfur-containing compounds at the molecular level and, under the replacement of H₂ by an inert gas stream, solid and non-volatile organic-containing materials, also at molecular level, under standard conditions. Direct studies of sulfur-containing compounds were performed by XPS analysis. Differentially thermogravimetric (TGA) and differential thermal (DTA) analyzes were performed to characterize coal samples resulting from chemical and microbial desulphurization treatments applied.

6. Characterization and evaluation of the thesis

The dissertation is written on 172 pages, of which 142 pages are text with 25 tables and 42 figures, conclusions and contributions, all lists described in item 1 and Annex 1 with tables of volatile products of pyrolysis of cellulose, xylan and lignin in three temperature ranges: 250-600°C, 600-800°C, 800-900°C. The thesis is structured as follows:

Introduction - a short, concise introduction to the topic of the study.

I. Literary Review - The critically presented literature review gives an idea of the dissertation II.

Aim and Objectives - The main objective of applying the reduction pyrolysis approach in its development, and in combination with modern detection analytical techniques is to track qualitatively and quantitatively the available and quantified organic sulfur functionalities and other groups of individual organic compounds in coal and in other solid natural products are convincingly solved and are completed on 5 tasks.

III. Materials, methods and instrumental techniques - are presented in detail in item 5.

IV. Results and discussion

IV.1. Desulphurization treatments and research by reductive pyrolysis of organic sulfur-containing compounds and coal organic matter. Both unclear issues and the search for and implementation of an effective methodology for qualitative and quantitative determination of changes in organic sulfur of feed stocks and desulphurized coal at different study sites are presented.

IV.1.1. Desulphurisation treatments and reductive pyrolysis of "Maritza East" lignite. Six desulphurization treatments have been applied. It has been found that selective desulfurization can be successfully monitored by reducing AP-TPR assays. The resulting product, after treatment with alkaline melting, is almost completely desulfurized, removing organic and inorganic sulfur, and its calorific value for coal is much higher.

IV. 1. 2. Desulphurization treatment of low and high rank coal "Donetsk", Donbass basin, Ukraine. Thermochemical treatment was done in a stream of water vapor and reduction treatment with alkali metals. Coal pairs of different genetic types (reduced and low reduced) of low and high rank coal from the Donbass Basin with different sulfur content were investigated. In the case of pyrolysis with water vapor, the interactions between sulfur groups in coal and water vapor have been found to increase the amount of thiol groups, an indication for sulfide and disulfide bonds cleavage; In the case of thermochemical treatment in a stream of water vapor, inorganic sulfur is almost completely removed, while in the case of reduction desulfurization, bridged sulfur and sulfur heterocycles of thiophene type are destroyed,

IV. 1. 3. Desulphurization treatments and reductive pyrolysis in low rank coal exploration from Elhovo and Katrishte, Bulgaria. AP-TPR and XPS analyzes have proved completely remove the non-thiophene sulfur during water vapor pyrolysis. AP-TPR with potentiometric detection and

AP-TPR-MS "on-line" profiles show that Elhovo coal contains more aliphatic sulfur compounds, and from Katrishte they are enriched in more complex thiophene structures.

IV. 1. 4. Desulfurization treatments and reductive pyrolysis of demineralized Elhovo lignites, Bulgaria. The main structural units in low rank coal have been found to be aromatic compounds with two rings and a high degree of substitution and nearly 58% of the organic sulfur is represented by thiophene structures. The high content of disulfides in Elhovo lignites is due to the major aliphatic sulfur species from the structural elements of the organic coal substance.

IV. 1. 5. Desulfurization treatments and reductive pyrolysis of "Mequinenza" lignite, Spain. Various forms of organic sulfur compounds have been determined in demineralized lignite testing using the off-line AP-TPR-GC/MS technique. Benzo[b]thiophene and its alkylated homologs have been registered at temperatures above 450 °C. Alkylated thiophenes were most abundant. Reduction pyrolysis with AP-TPR/TPO-MS "on-line" and AP-TPR-GC/MS "off-line" techniques is proven to be a good approach for determining sulfur functionality in organic coal mass, and for obtaining reliable information about the organic forms of sulfur in various geological sites.

IV. 2. Study by reducing pyrolysis of organic sulfur functionalities and the organic matter composition of Maritza East lithotypes. It has been found that the combination of different AP-TPR techniques the information about the presence of different sulfur groups in lithotypes was achieved. It should be noted that the application of the AP-TPR-GC/MS "off-line" analytical study clarifies the issues of low-grade organic sulfur in coal, as well as completes information on the specification of sulfur in solid organic sulfur-containing materials.

IV. 3. Investigation by reductive pyrolysis of organic sulfur functionality and organic matter composition of house-hold briquettes is an environmentally important issue. Combustion of coal in small industrial installations as well as in domestic stoves without efficient filters resulted in environmental pollution and creation of health problems. This can be avoided by using approaches to reduce their high sulfur and ash content and turn them into high quality solid fuels. The content of dialkyl sulfides and aliphatic thiols was found to be low in biomass briquettes. Bituminous/sub-bituminous coal briquettes are characterized by more complex thiophene structures, but no oxidized sulfur compounds have been detected. Organic sulfur compounds in analyzes of household briquettes are unaltered organic molecules released into the atmosphere. Some of them are monitored through monitoring programs of European legislation. Using AP-TPR with MS and GC/MS detectors, quantitative determination of all organic compounds present in briquette combustion emissions at home is achieved.

IV. 4. Study by reductive pyrolysis of organic sulfur functionalities and organic matter composition of biodesulfurized coal:

IV. 4.1. Investigation of local and foreign high sulfur coal. Coal biodesulfurization with selected fungal preparations and mixed bacterial cultures provides a reduction of up to 24% for organic sulfur compounds and up to 79% for inorganic sulfur. The AP-TPR "off-line" GC/MS proves that complex sulfur compounds are converted to sulfones and sulfoxides by biodesulfurization of coal.

IV. 4.2. Procedure for direct determination of elemental sulfur in coal. There is no analytical method for the determination of organic sulfur (So) in coal and it is calculated differently from the values for total sulfur (St) and inorganic sulfur (Sp + Ss + Sel). The dissertation proposes a procedure for the determination of Sel in coal, which provides direct data.

IV. 4.3. Study by reductive pyrolysis of organic sulfur functionalities and organic matter composition of biodesulfurized technological samples from local high-sulfur coal. Samples of Maritza East lignites, the Troyanovo-North mine and sub-bituminous coal from the Bobov Dol deposit with high sulfur content were investigated. *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Pseudomonas putida* microorganisms were used. It has been found that the sulfide content is decreasing. By reducing pyrolysis with AP-TPR technique, online and off-line modes with MS and GC/MS detection techniques, organic sulfur compounds in solid bituminous residues are determined. It was found that *A. Ferrooxidans* - F3 bacterium significantly reduces pyrite sulfur, and *Ps.putida* - B2 bacterium affects pyrite sulfur.

IV. 4.4. Study by reductive pyrolysis of organic sulfur functionalities and organic matter composition of lignites with high-sulfur content treated by combined chemical/microbial desulfurization techniques. By applying chemical and microbial desulphurization treatments on lignite, desulphurisation of 71%, pyrite desulphurisation of 90.6% and organic desulphurisation of 49.4% were achieved. Using the AP-TPR "on-line" MS technique, a qualitative specification of a wide range of sulfur and mixed C-O compounds was made and a decrease in the thiol content was found in all samples.

IV. 4. 5. Study of the influence of microbial treatments on the combustion behavior of biodesulfurized coal. For biotreated samples, better ignition rates, a slight decrease in calorific value, were found. Lowering the auto-ignition temperature (Tsh) increases the risk of spontaneous uncontrolled burning (Maritza East - B). Notwithstanding the disadvantages mentioned, the reduction of sulfur emissions is a major advantage of biodesulfurization.

IV. 4. 6. Study of organic sulfur functionalities and organic matter composition of "humus-like" products from "Maritza East" lignite biodesulfurization. Changes with organic sulfur in Maritza East lignite after microbial treatment with *Pseudomonas putida* microorganisms and AP-TPR technique combined with "on-line" MS and "off-line" with TD-GC/MS analyzes were determined qualitatively and quantitatively. Aliphatic and aromatic sulfur have been found to be affected by the treatments carried out, some of the organic sulfur is transformed into a water-soluble state, which is highly volatile under the applied AP-TPR conditions. The "humus-like" by-product (HL) resembles to HA compared with HA isolated from the same coal sample.

IV. 5. Study by the reductive pyrolysis of the organic matter composition of humic acids (HA) from Bulgarian lignites and Turkish leonardite. For the first time to study organic sulfur in HA in the pyrolytic study of HA, a GC-MS detection technique coupled "on-line" with an AP-TPR was applied. Later, an AP-TPR with TD-GC/MS "off-line" was applied for qualitative/quantitative determination of organic compounds. The lignite HA from Maritza East and Stanyantsi were investigated. Aromatic structures, low hydrocarbons content, presence of N- and S-heteroatom-containing compounds predominate in HA pyrolysates. HA Maritza East are characterized by a higher content of phenolic structures than HA-Stanyantsi. It is proven that carbohydrates are present in HA, which is more typical of HA Stanyantsi. These HAs are structured by units with 1-2 condensed or combined rings with a high content of (N and S) compounds - important for environmental impact when using preparations made on their basis. HAs were compared with pyrolytic studies of humovitrain lithotypes of the same lignites - Maritza East and HA of Turkish leonarditis. AP-TPR off-Line Reduction Pyrolysis with TD-GC/MS detection apparatus is applied which provides qualitative and quantitative molecular-level information for the non-extractable portion of the organic matter of HA. Alkyl aromatic compounds are the products of the humification of primary plant materials and microbial metabolites that form the structures of HA. The linear hydrocarbons nC_6 - nC_{14} , including pairs of *n*-alkenes and *n*-alkanes have a quantitative presence in HA. Alkylated naphthalenes are only determined in the high temperature range 550 °C - 950°C, and PACs with a higher degree of condensation are not detected. As the pyrolysis temperature increases during the reduction analysis, the alkylated aromatic compounds are gradually replaced by phenolic structures, furan and benzofuran are reported. The proven sulfur compounds are linear and aliphatic polysulfides (dimethyl disulfide and dimethyl trisulfide) and cyclic sulfur compounds (thiophenes and benzothiophenes). Reduction pyrolysis with the AP-TPR "off-line" TD-GC/MS technique can be applied to characterize and compare at molecular level the whole range of organic functionalities in the composition of volatile humic acids of different origin, incl. from fossil fuels, soils, peat, sediment etc.

IV. 6. Pyrolytic study of the organic matter of "Stanyantsi" lignites. By applying the AP-TPR "off-line" TD-GC/MS instrumental technique for the determination of sulfur compounds in coal, the individual compounds in coal are determined at the molecular level. A high number of individual organic compounds were identified in a sample of 40 mg of "Stanyantsi" lignite.

IV. 7. Reductive pyrolysis of aqueous leachates from “Maritsa East” and “Stanyantsi” lignites. Coals are not carcinogenic and mutagenic, but water-soluble lignite organic substances have a marked mutagenicity. Drinking water at low concentrations of lignite-leached organic compounds and they have some suspicions to be one of the probable causes of the Balkan Endemic Nephropathy (BEN) disease. The author found that, for the time being, the amounts of certain carcinogenic/mutagenic compounds did not pose a serious toxic environmental risk, but the N-containing compounds in the lignites of Stanyantsi must monitor their concentrations.

IV. 8. Pyrolytic studies of waste vegetation products and three main components of ligno-cellulosic biomass. Due to the limited global reserves of quality and low-emission fossil fuels, the interest of scientists in the search and use of alternative sources of energy and fuels is determined. Such an energy source is environmentally friendly biomass and is therefore considered to be a source of clean or green energy. Non-condensable volatile compounds (VOCs) were studied by AP-TPR "off-line" with TD-GC/MS and PAHs, in the pyrolysates of the three major components of ligno-cellulose biomass. The volatile amounts of cellulose and xylan volatiles are comparable and significantly lower for lignin; PAHs are present in small amounts in the non-condensable VOCs in the pyrolysis gas. They need to be monitored for industrial pyrolysis processes, as PAHs formed can create serious problems for environmental and human health. No noticeable quantities of PAHs have been detected in the temperature range of 250-600 °C, which is important for biodiesel production.

Characteristic of the dissertation is the consistent examination of the method of pyrolysis in its development and improvement by applying different detection techniques in the atmosphere of different gases and achieving qualitative and quantitative results at the molecular level applied to different study materials and sampling regions. Each section concludes with a brief conclusion of what I find to be a very positive and well-realized idea.

7. Contributions and importance of the results to science and practice

The conclusions and contributions are formulated briefly and clearly. Of environmental importance are: conclusion 10 (acidification of the environment can be difficult to manage), as well as the text of Chapter IV, Page 117 (for the study with reducing pyrolysis of lignite leaching products from Maritza East and Stanyantsi).

I note conclusion 4 - of fundamental importance, and conclusion 5 fundamental, but also of an applied character; Conclusions 7 and 8 - applied. Novelty is the presence of PAHs in the pyrolysis gases from the studied lignite coal rates in conclusion 11. Conclusion 12, related to the determination of nitrogen-containing compounds in the leaching products of Bulgarian lignites from the Maritza-East and Sofia basins with prolonged exposure to organisms can lead to carcinogenic/mutagenic action and is important for the protection of human health. Conclusion 13 - of environmental importance, PAHs were determined for the first time in the fraction of 600-900 °C in non-condensable volatile compounds by pyrolysis of the main components - cellulose, xylan and lignin. Conclusion 14 has an applied character and is related to the production of biodiesel. I accept the formulated contributions in Area I, containing new and original information for science; Confirmatory contributions (Area II) - The results obtained are of ecological significance, since the presence of N-, S- and O-heteroatom-containing compounds, which may enter groundwater in the areas of the studied coal basins, has been established; Two methodological contributions (Area III) have been formulated, which I consider to be important, which should take the top position!; The contributions from Area IV are clearly applied: IV. 1 is also described in conclusion 4 related to biodiesel production; IV.2 clearly emphasizes that the applied treatments do not affect the calorific values of the coal.

The presented conclusions and contributions, which with the novelty and originality of science, in addition to being fundamental and methodical in nature, are applied in practice and are highly appreciated.

8. Assessment of the papers related with the thesis. The total number of publications has been summarized in two directions, all written in English:

I. Scientific papers published in scientific journals –26 бр. (Q1 – 14; Q2 – 4; Q3 – 2; Q4 – 3, in non-refereed edition - 3). Total IF 41.99

II. Reports of scientific conferences, published in full text in the materials of conferences after review by the editorial board - 14, of which international scientific conferences abroad 12; articles in national journals - 1 issue; papers in Proceedings at international scientific conferences in Bulgaria - 2 issues. By number of co-authors: independent - 1 issue (N 23); with three or more co-authors –39; first author of 16 publications and second author of 13 publications. Separation protocols (5) are attached, which certify the personal participation of Assoc. Prof. Dr. Stefan Marinov in the development of the attached publications. List of noted citations related to the dissertation material are 328 citations of 20 papers: № 3 - Q1 (first author) - 35 citations, № 5 (second author) - 136 citations, № 11 - Q1 (second author) –27 citations; No. 16 - Q1 (first author) - 38 citations.

9. Personal participation of the author

I believe that writing the dissertation, forming the conclusions and the contribution, which is also evident from the published papers in reputable, high IF journals, is the personal work of Assoc. Prof. Dr. Stefan Marinov. They are parts of a dissertation that is very well designed, illustrated with tables and figures. Each section concludes with a summary and a conclusion, especially important and in my opinion very positive when it is summarizing a large volume of experimental material. Although most of Assoc. Prof. Dr. Marinov papers are published in co-authorship with Bulgarian and foreign scientists, the leading role are obvious.

10. Thesis abstract

The abstract in Bulgarian and English accurately and completely reflects the materials of the dissertation. It contains the main results of the large experimental work, conclusions and contributions and all the lists, applied in the dissertation, while complying with the requirements of the regulations of the IOCCP-BAS.

11. Critical remarks and recommendations

A. The author concludes that the bacterial culture of *Sulfolobus Solfataricus* is a good biodesulfurization agent for elemental sulfur and is recommended for future biotechnological studies. Properly, he refrains from recommending *Acidithiobacillus Ferrooxidans*, a bacterium that can cause additional environmental problems when used in agriculture. Similar to the known utility model patent No. 2981 / 04/24/2018 "Plant Biostimulator", when treated with Leonardite with *Pseudomonas putida*, very good results were obtained, as well as in these experiments. B. On page 32, in the Methodical section, when humic acids are prepared, they are dried at 105 ° C. I think that temperatures of 40-60 °C, max 80°C, as recommended by Kononova, Orlov, Ponomareva and Plotnikova, would be good to observe, as some changes in the HA may occur. C. Pages 106, 124 peats - in plural, instead of peat. D. A mixture of Latin and Cyrillic literary sources is found in the literature. E. I were found absence or excess of intervals in some places.

The noted do not diminish the value of the work submitted for review and can be considered as recommendations.

12. Personal impressions

I am familiar with his scientific research articles Assoc. Prof. Dr. Stefan Marinov presented at the conferences organized by the Bulgarian Humic Substances Society (BHSS) in 2003, 2011, 2016 and in the 19 IHSS Meeting hosted by the BHSS in 2018, from the joint development article I presented at the 2017 conference in Kudowa-Wroclaw, Poland with in-depth research and interpretation of the results obtained.

13. Recommendations for future use of dissertation results and achievements

The results obtained, the formulated conclusions and the contributions are of great importance for the use (utilization) of the method of pyrolysis to analyzing different materials. In this regard, other materials may be explored in the future, e.g. coal from other basins, soil and peat HA could also be investigated in cooperation with ISSAPP N. Poushkarov.

CONCLUSION

The dissertation is written in a concise manner, the abstract, reflecting the main chapters of the dissertation with scientific, applied contributions and conclusions, and the annexed publications, published in prestigious journals with high IF, as well as the materials from the conferences with the presented parts. This dissertation has an original contribution to the science. Management of national and international projects, Assoc. Prof. Dr. Eng. Stefan Marinov fully complies with the requirements of the Law for Scientific Development in Bulgaria, the Rules of its Application and the Regulations for its implementation, as well as the Internal Rules for the implementation of the Law at IOCCP-BAS. The dissertation shows that the candidate Assoc. Prof. Dr. Eng. Stefan Penchev Marinov possesses deep theoretical knowledge in the scientific specialty organic chemistry, demonstrates qualities and skills to present research with obtaining original and significant scientific and applied contributions. The topic of the dissertation is up-to-date and is related to contemporary environmental requirements.

In view of the above, I fully believe in my *positive assessment* of the research presented by the dissertation, abstracts, results and contributions reviewed above, and *propose to the Honorable Scientific Jury to award the degree of Doctor of Science to Assoc. Prof. Dr. Stefan Penchev Marinov*, PhD in Higher Education: 4. "Natural Sciences, Mathematics and Informatics, Professional, area Chemical Sciences - 4.2., scientific specialty – "Organic Chemistry".

10.03.2020

Reviewer:

(Prof. Ekaterina Filcheva, PhD)