

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд „Развитие и приложение на редукиционния пиролиз при изследване формите на органичната сяра и състава на органичната маса на изкопаеми твърди горива и биомаса”

Рецензент: проф. д-р Йордан Иванов Кортенски

Доц. д-р Стефан Пенчев Маринов е завършил ВХТИ - София през 1980 г. След дипломирането започва работа в НИХФИ като инж.-химик, от 1981 е редовен аспирант в ИОХЦФ-БАН. През 1986 г. защитава докторска дисертация и е назначен като младши научен сътрудник в същия институт в Лаборатория по Химия на твърдите горива. От 2001 г. е доцент в същата лаборатория.

Представеният дисертационен труд е актуален преди всичко с оглед на ограничаване вредното въздействие на сярата върху околната среда, чрез намаляване на съдържанието ѝ в емисиите при изгаряне на въглищата. Десулфуризацията на въглищата е от изключително значение и при използване им за технологични цели. Част от пиритната сяра би могло да се отстрани в процеса на обогатяване на въглищата, друга част чрез деминерализация и депиритизация, а количеството на органичната сяра остава непроменено. Поради това в дисертационния труд са изследвани чрез редукиционен пиролиз органичните серни съединения в литотипи от Малица Изток, на брикети и на биодесулфуризиранни въглища. Изложени са резултати от изследване на органична на лигнитите и на растителна биомаса.

Представеният дисертационен труд е с обем от 142 стр., в който са включени 42 фигури, 26 таблици и 205 заглавия литература. Разработен е в 7 раздела, както следва: Раздел 1. Литературен обзор – 13 стр.; Раздел 2. Цел и задачи – 1 стр. Раздел 3. Материали, методи и инструментални техники – 15 стр.; Раздел 4. Резултати и дискусия – 91 стр. Разделът съдържа 8 глави, всяка, от които завършва със заключение; Раздел 5. Изводи – 3 стр.; Раздел 6. Научни приноси на дисертационния труд – 2 стр.; Раздел 7. Литературни източници – 14 стр. Работата завършва с отделени като раздели списъци на научни трудове на доц. Маринов, свързани с темата на дисертацията, на конференциите, на които са представени резултатите, на забелязаните цитати и на проекти свързани с темата на дисертацията.

В увода се обосновава необходимостта от почистването на сярата от въглищата и се набляга на сложната връзка на органичната сяра с органичното вещество на въглищата.

В раздел I се разглеждат постиженията в развитието на методите за определяне на органичната сяра и нейни съединения във въглища и други твърди, нелетливи материали на въглищна основа., като се използвани около 200 литературни източници. Прави впечатление задълбоченото описание на метода на температурно-програмирана редукия при атмосферно налягане“ (AP-TPR), предложен от Уреман (1987). В него от автора са направени подобрения (Marinov et al., 2001a), като се дава възможност да бъдат изследвани всички летливи серни органични съединения.

В раздел II са описани поставените цел и задачи на дисертационния труд. Целта 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 десулфуризациялни обработки, както и да се определи състава на летливите продукти от пиролитична преработка на лигниноцелулозна биомаса. Във връзка са проведени: изследване чрез редукиционен пиролиз формите на органична сяра и състава на органичната маса във високосернисти въглища, литотипи, брикети за изгаряне, в представителни технологични проби сернисти въглища преди и след провеждане на различни биодесулфуризациялни обработки, и др.

Третият раздел е посветен на материалите и методите на изследване. Подробно са описани обектите на изследване и разнообразната методика, която е използвана. Особено пълно е изложена методиката на температурно-програмирано окисление при атмосферно налягане (AP-TPO) и направените към нея допълнения. Към тази глава рецензентът има следните забележки: При описанието на изследваните въглища е допуснато смесване на международни класификации с българската класификация. Неправилно въглищата от Донбас са описани като такива с нисък и висок ранг – те са с нисък и среден ранг. Неправилно този басейн се изписва и Донбаски – правилно е Донецки или Донбас.

В раздел IV са изложени резултатите от проведените изследвания. Те са включени в шест глави. В глава IV.1 са разгледани десулфуризационните обработки и резултатите от изследванията чрез редукционен пиролиз на органични серосъдържащи съединения и органичната маса на въглища. В точка 1 от тази глава се установява, че продуктът, получен след обработка с алкално стапяне на източномаришките лигнити, е почти напълно десулфуризиран, а калоричността му е значително по-висока от тази на изходните въглища. В точка 2 са отразени десулфуризационните обработки и резултатите от изследванията на въглища от Донбас. При термохимичната обработка с водна пара и редукционната обработка с K/THF Се установява, че са ефективни по отношение на мостова сяра, а при пиролиз пиролиз с водна пара се увеличава тиолните групи, което е указание за разкъсване на сулфидни и дисулфидни връзки. Отбелязано е, че 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. От изложените данни в табл. 3, прави впечатление, че само една проба KUL2e от въглища с нисък ранг, а другите 3 са от въглища със среден ранг. Като препоръка към доц. Маринов, искам да отбележа, че би било добре да се обърне внимание на мацерация състав на въглищата, тъй като от данните в таблицата се вижда ясна замисимост между количеството на инертинитовите мацерали и съдържанието на сяра, особено пиритната. В т. 3 на тази глава са изложени резултатите от десулфуризационните обработки и редукционния пиролиз на въглища с нисък ранг от Елховския басейн и находище „Катрище“. Резултатите от AP-TPR и XPS анализи доказват пълно отстраняване на нетиофенова сяра при воднопаровия пиролиз. Проведените AP-TPR с потенциометрична детекция и AP-TPR-MS “on-line” профили показват значителни разлики в присъствието на органичните серни групи в двата вида въглища. В елховските лигнити се съдържат повече алифатни серни съединения, докато във въглищата от н-ще “Катрище“ - повече сложни тиофенови структури. Това е напълно естествено поради различната изходна растителност за образуване на въглищата. По различен начин се отразява деминерализацията на съдържанието на сяра, тъй като неорганичната сяра е с по-високо съдържание в елховските лигнити, докато във въглищата от Катрище преобладава органичната сяра. Прави впечатление необичайно голямото количество на сулфатна сяра в елховските лигнити, което вероятно се дължи на това, че пробата е взета от силно изветрели въглища. Точка 4 на тази глава е посветена на проведените изследвания на органични серни функционалности в деминерализирани елховски лигнити чрез редукционен пиролиз. Установено е, че основни структурни единици на органичната маса в тези въглища са ароматни съединения с два пръстена и висока степен на заместване, като дисулфидите са основни алифатни серни видове. Близко 58% от органичната сяра е представена от тиофенови структури. В последната пета точка от тази глава се разглеждат резултатите от десулфуризационните обработки и редукционния пиролиз на испански лигнити от находище “Мекиненза”. Тези лигнити са високосернисти и както се вижда от табл. 8 преобладаващата форма на сярата е органичната, при минимално количество минерална сяра. Поради това деминерализацията почти не се отразява на общото серно съдържание. В деминерализираните лигнити чрез “off-line” AP-TPR-GC/MS техника са доказани: -тиоли; моно- и дисулфиди; алкил и ω-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. 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. От значение за отстраняване на нетиофеновата сяра е предимно пиролизната температура.

Глава 2 от раздел IV е посветена на изучаване чрез редукиционен пиролиз на органични серни функционалности и органичната маса на литотипи от източноаришки лигнити. Установено е, че в ксилена и хумовитрена преобладават алифатната сяра, тиоли и диметилсулфиди. В липтена и хумокларена доминират дисулфидите, при почти пълно отсъствие на сулфидите. Предложеното AP-TPR-GC/MS "off-line" аналитично изследване дава възможност да се отделят диметилсулфиди, полисулфиди, дисулфиди. Добре би било при тези изследвания да бъде взета и проба от хумодюрен, въпреки, че той е високопеплният литотип. Образоването на литотипите не е свързано с процес на въглефикация, така че би трябвало да се търси друго обяснение на по-ниските съдържания на алифатнисерни функционалности в липтена и хумокларена.

В Глава 3 са изложени резултатите от изследвания чрез редукиционен пиролиз на органични серни функционалности и органичната маса на брикети за бита. Брикетите, произведени от биомаса са с ниско съдържание на диалкил сулфиди и алифатни тиоли. При тях доминиращи компоненти са продукти на целулозна деструкция. Брикетите произведени от лигнити се характеризират с летливите алифатни сулфиди, смесени алифатни-ароматни сулфиди, арил сулфиди, алифатни тиоли, тиофенови структури, метил тиофен и метил тиол. Брикетите от битуминозни/суб-битуминозни въглища се характеризират с по-сложни тиофенови структури, но при тях не са регистрирани окислени серни съединения. В смесените брикети от различни по ранг въглища е регистрирано присъствие на алифатни тиоли и сулфиди, смесени алкил-арил сулфиди, диарил сулфиди и по-сложни тиофени. Всички органични серни съединения в брикети за бита, могат да се считат като непроменени органични молекули, отделяни в атмосферата. Като забележка към използваната терминология мога да отбележа, че неправилно са характеризирани въглищата по своя ранг. По международните класификации с нисък ранг са лигнитите и кафявите въглища, със среден – черните, а с висок – антрацитите. Понятията кафяви въглища и суббитуминозни въглища са аналогични, като първото е от класификацията на въглищата по БДС, а второто – на същите въглища в американската и международната класификация.

Глава 4 „Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на биодесулфуризирани въглища посредством редукиционен пиролиз“ включва 6 точки. Първата от тях е посветена на изследванията на биодесулфуризирани местни и чужди високосернисти въглища. На практика са изследвани въглища с нисък ранг от две български и едно турско находище. 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 биотретирани въглищни проби не е регистрирано нарушение на въглищната матрица, при което бе определено незначително понижение на калоричните стойности, 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. В точка втора от тази глава е предложена процедура за директно определяне на елементна сяра във въглища, с което се намалява грешката при определяне количеството на органичната сяра. В точка 4.3. са изложени резултатите от Изследване на органични серни функционалности и органичната маса на биодесулфуризирани технологични проби от местни високосернисти въглища посредством редукиционен пиролиз. Пробите от въглища с нисък ранг от Марица-изток и Бобов дол са обработени с две бактерии *A. Ferrooxidans* - F3 и *Ps.putida* - B2.

Изследванията на изходните и обработените проби показват намаляване на количеството на пиритната сяра, а за източномаришките лигнити и на елементната. Като забележка към тази точка, трябва да се отбележи, че би било добре и двата вида въглища да се обработят и с двете бактерии за съпоставимост на резултатите. Наблюдава се противоречие при коментара на резултатите в текста и заключението. В текста е посочено, че при обработената с бактерията *Ps.putida* - В2 проба се наблюдава значително намаляване на количеството на пиритната сяра и това се вижда от таблица 13, докато в заключението е казано, че това става при обработка с бактерията *A. Ferrooxidans* - F3. В точка 4.4. са представени резултатите от изследване посредством редукиционен пиролиз на органични серни функционалности и органичната маса на високосернисти лигнитни въглища, обработени с една комбинирана химична/микробиална десулфуризация. Добре би било освен източномаришките лигните, да бъдат изследвани и елховските, които са известни с високите си съдържания на сяра. В резултат на прилагане на комбинация от химични и микробиални десулфуризационни обработки върху лигнити от Марица Изток 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 понижението на съдържанието на тиоли във всички окислени и биотретирани проби. Точка 4.5. е посветена на изследване на влиянието на микробиалните обработки върху горивните показатели на биодесулфурирани въглища от Марица Изток, Бобов дол и Пирин. За биотретираниите проби са определени по-добри показатели за запалване; незначително намаляване на калоричността и намаляване на пиковата температура за максимална скорост на тегловни загуби (Tmax). Като недостатък е посочено, че в биотретираниите проби се наблюдава понижението на горимостта чрез повишаване на времето за изгаряне (tq) и на крайната температура на изгаряне (Tec) и понижението на температурата на samozапалване (Tsh). В точка 4.6. са отразени резултатите от изследване на органични серни функционалности и органичната маса на хумусоподобни продукти от биодесулфуризация на лигнити от Марица Изток. В резултат на микробиално третиране с бактерия *Pseudomonas putida* е установено, 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. 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, който е доминиращ. Тъй като хумусоподобният страничен продукт (HL) проявява външно сходство с хуминовите вещества (HA), той е сравнен с хуминови киселини, получени от същата въглищна проба.

В глава 5 от IV раздел са изложени резултатите от изследване на органичната маса на хуминови киселини от източномаришки и станяански лигнити от и от турски леонардит посредством редукиционен пиролиз. Установено е присъствието на диалкил сулфиди, сулфоксиди и сулфони. Не са регистрирани сулфати и сулфонати, тъй като при предварителната деминерализация с минерални киселини, те са отстранени заедно с пиритната сяра и карбонатите. За хуминовите киселини, получени от източномаришките лигнити е характерно преобладаващо структуриране с лигнинови структури от иглолистна растителност, докато в органичната маса на тези от Станянци са включени силно микробиално преработени въглехидрати. От химична гледна точка и двата вида хуминови киселини са изградени от структурни единици с 1-2 ароматни кондензирани или съчетани пръстена. За индустриалното приложение на хуминови киселини от източномаришките и станяанските лигнити трябва да се има предвид високото съдържание на хетероатомсъдържащи съединения (N и S) и тяхното въздействие върху околната среда при прилагане на препарати, произведени на тяхна основа.

Глава 6 е посветена на пиролитично изследване на органичната маса на станяанските лигнити. В целия температурен диапазон от 250°C до 950°C най-голямо е

съдържанието на алкил бензените, в т.ч. С6-С10. Те съставляват най-голяма част (44%) от всички регистрирани летливи продукти. В нискотемпературния интервал (250°C - 550°C) разпределението им е доминирано от толуен, докато бензен преобладава във високотемпературния интервал (550°C - 950°C). Линеините въглеродороди *n*С6-*n*С15, 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, като късоверижните алифатни съединения, преобладават в пирограмата. Установени са и симетрични изопреноиди, в т.ч. регулярни изопреноиди *iso*-С14, *iso*-С15 и *iso*-С16. Нафталини, бифенили, аценафталини, флуорени и техни алкилирани хомолози са регистрирани във високотемпературния интервал. 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 нискотемпературния интервал са регистрирани и набор от сескитерпеноиди, в т.ч. дихидрокуркумен, седран, купарен, кадинатриени и кадален. При изследване на станянските лигнити от 40 mg изходно вещество са идентифицирани голям брой индивидуални органични съединения.

В глава 7 са изложени резултатите от изследванията посредством редукиционен пиролиз на органичното вещество в продукти от излужване на източномаришки и станянски лигнити. Идентифицираните и количествено определени съединения в тези продукти на този етап не представляват сериозен токсичен риск за околната среда. Въпреки това, азотсъдържащите съединения биха могли да предизвикат безпокойство и трябва да се следи тяхното количество особено в лихатите от станянските лигнити. С приложената опростена схема за изолиране и фракциониране на лихати от лигнити дава възможност да се установи голямо разнообразие от функционални групи на тяхната повърхност. Идентифицирани са и количествено са определени на молекулно ниво редица органични съединения, някои от които са потенциални замърсители за околната среда със заплаха за човешкото здраве.

В глава 8 е изложена информация за проведените пиролитични изследвания на отпадна растителна и на моделна лигниноцелулозна биомаса. 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. 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, които са опасни околната среда и здравето на хората. В ниската пиролизна температурна област 250-600°C не са регистрирани забележими количества от PAHs .

Допълнителни бележки и препоръки към раздел IV:

- В целия текст неправилно е използвано понятието въглища „Донецк“, „Елхово“, „Катрище“ и др. Правилно е да се каже напр. донецки въглища или въглища от Донбас и т.н.;
- Проведени са много и различни изследвания на въглища от няколко наши и чужди басейни и находища. Голяма част от тези изследвания, обаче, не са направени за всички въглища. Добре би било това да се направи и да се съпоставят резултатите;
- Установени са различни съдържания на голяма част от съединенията в различните въглища. Добре би било при бъдещите изследвания, доц. Маринов да разшири възрастовия обхват на въглищата, за да се потърси причината за тези различия.

В раздел V са изложени изводите, направени от резултатите на проведените изследвания. Те са обобщени от заключенията на отделните глави и точки към тях от раздел IV. Групираны са 3 основни насоки: Състав и форми на органичната сяра във

въглища и в други изкопаеми твърди природни продукти; Изясняване механизма на биодесулфуризация на въглища нисък ранг и Екологични наблюдения и мониторинг. Изводите са логични, добре обосновани и пълно отразяват всички резултати.

В раздел VI са представени научните приноси на дисертационния труд. Те са формулирани кратко и стегнато и се отнасят до:

Приноси, съдържащи нова и оригинална за науката информация

- Чрез разработване и усъвършенстване на аналитичния подход на редукиционен пиролиз е получена нова количествена и качествена информация за органичните серосъдържащи функционалности във въглищата.
- За първи път е приложен методът на редукиционен пиролиз с AP-TPR техника за изучаване на органични серни функционалности в хуминови киселини.
- За първи път количествено са определени некондензируеми летливи съединения от пиролиз на основните градивни компоненти на лигниноцелулозна биомаса.
- 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.

Приноси с потвърдителен характер

- 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.
- Потвърдени са и са обогатиха познанията за състава на водните извлекци от лигнитни въглища. Получените резултати са с екологична значимост, тъй като е установено присъствие на N-, S- и O-хетероатомсъдържащи съединения, които евентуално биха навлезлиот въглищата в подпочвените води.

Приноси с методичен характер

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

Приноси с приложен характер

- Установено е, че при пиролиз на моделна лигниноцелулозна биомаса при температури < 600°C с летливите газове не се отделят PAHs. При пиролиз на лигнин в температурния интервал 600°C - 800°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°C се отделят серосъдържащи съединения в некондензируеми VOCs.
- Приложените биообработки не засягат съществено матрицата на изходните въглища, като калоричността им се запазва.

Дисертационният труд е написан на добър научен стил, целите са ясно посочени, резултатите от изследвания са правилно интерпретирани и обобщени, цялостното оформление на работата е на високо ниво, а приносите са правилно и точно формулирани, като претенциите са напълно основателни. Направените от мен някои критични бележки ни най-малко не умаловажават качествата на представения труд.

По темата на дисертационния труд доц. д-р Маринов е представил списък от 26 статии в международни списания, като общият им импакт фактор е 41,99 и 14 публикувани в пълен текст доклада в материали от научни форуми. Забелязани са общо 328 цитата на публикуваните статии. На 10 от тези статии и на 7 доклада доц. Маринов е водещ автор. Впечатляващ е общият брой на участията на доц. Маринов в международни и национални научни форуми с доклади и постери, в които са представени резултати от


дисертационния труд – 30, като в 12 от тях е водещ автор. Научно-изследователската работа на доц. Маринов, свързана с материали по дисертационния труд е по 10 проекта, на които той е ръководител.

Познавам доц. д-р Ст. Маринов от повече от 30 години, като сме работили съвместно по научно-изследователски проекти и имаме няколко съвместни статии, които не са свързани с темата на дисертационния труд. Имам много високо мнение за него като изследовател и утвърден учен.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният дисертационен труд и цялостната научно-изследователска работа характеризират доц. д-р Маринов като утвърден учен. Достоинствата и приносите на дисертационния труд са безспорни, което ми дава основание да препоръчам на уважаемите членове на Научното жури да гласуват за присъждането на научната степен „Доктор на науките” на доц. д-р Стефан Пенчев Маринов.

16.03.2020 г.  
София

Рецензент:   
(проф. д-р Й. Кортенски)

## PEER REVIEW

of the thesis paper “Development and Application of Reductive Pyrolysis in the Study of Organic Sulphur Forms in Fossil Fuels and Biomass Organic Matter Composition”

Peer Reviewer: Prof. Dr. Jordan Ivanov Kortenski

Assoc. Prof. Dr. Stefan Penchev Marinov graduated the Higher Institute of Chemical Technology, Sofia, in 1980. After graduation he started work as a chemical engineer at the Research Institute of Chemical Pharmaceuticals and in 1981 he became a Ph.D. student at the Institute of Organic Chemistry with a Centre of Phytochemistry at the Bulgarian Academy of Sciences (BAS). In 1986 he defended his doctoral thesis and was appointed a junior research associate at the same institute at the Laboratory “Chemistry of Solid Fuels”. Since 2001 he has been an associate professor at the same laboratory.

The thesis paper is mainly relevant with regard to limiting the harmful effects of sulphur on the environment by reducing its content in coal combustion emissions. Coal desulphurisation is also crucial when used for technological purposes. Part of the pyrite sulphur could be removed in the process of coal treatment, the other part by demineralisation and depirritisation, while the amount of organic sulphur remains unchanged. Therefore, the dissertation studies the organic sulphur compounds in lithotype from Maritza East, briquettes and biodesulphurised coal by using reduction pyrolysis. The results of the study of organic lignite and lignocellulosic biomass are presented.

The dissertation submitted is of 142 pages, which include 42 figures, 26 tables and 205 reference titles. It is developed in 7 parts as follows: Part 1. Literature Review - 13 pages; Part 2. Aim and tasks - 1 page; Part 3. Materials, methods and instrumental techniques - 15 pages; Part 4. Results and Discussion - 91 pages. This part contains 8 chapters, each of which concludes with a conclusion; Part 5. General conclusions – 3 pages; Part 6. Scientific contributions - 2 pages; Part 7. References - 14 pages. The dissertation ends with separate lists of Assoc. Prof. Marinov’s scientific works related to the topic of the dissertation, the conferences at which the results were presented, the noted citations and projects related to the topic of the dissertation. .

The introduction justifies the need for the purification of sulphur from coal and emphasises the complex relationship between the organic sulphur and the organic matter of coal.

Part I discusses the achievements in the development of methods for the determination of organic sulphur and its compounds in coal and other solid, non-volatile, coal-based materials, using about 200 literature sources. It is worth noting the in-depth description of the temperature-programmed atmospheric pressure reduction (AP-TPR) proposed by Yperman (1987). Improvements have been made therein (Marinov et al., 2001a), enabling all volatile sulphur organic compounds to be investigated.

Part II describes the aims and tasks of the dissertation. The aim is to follow, by applying the reduction pyrolysis approach in its development and in combination with modern detection analytical techniques, the qualitatively and quantitatively available and changed organic sulphur functionalities and other groups of individual organic compounds in coal and in other solid natural products before and after desulphurisation treatments, and to determine the composition of volatile products from pyrolytic treatment of lignocellulose biomass. The following processes have been implemented: investigation, by reduction pyrolysis, of the forms of organic sulphur and the composition of the organic mass in high sulphur coals, lithotypes, briquettes for burning, in representative technological samples of sulphur coal before and after carrying out various biodesulphurisation treatments, etc.

The third part is devoted to the materials and the research methods. The studied objects and the various methods used are described in detail. The methodology of temperature-programmed atmospheric pressure oxidation (AP-TPO) and the additions made thereto is particularly well described. The peer reviewer has the following remarks on this part: In the description of the studied coal the international classifications are mixed up with the Bulgarian



classification. The Donbass coal is incorrectly described as low- and high-rank - they are of low and medium rank. This basin is incorrectly written as Donbass - it is correct to write Donetsk or Donbass.

Part IV summarises the results of the studies carried out. They are reviewed in six chapters. Chapter IV.1 discusses the desulphurisation treatments and the results from studies by reduction pyrolysis of organic sulphur-containing compounds and the organic mass of coal. Section 1 of this chapter establishes that the product obtained after the alkaline melting treatment of Maritza East lignites is almost completely desulphurised and its calorific value is significantly higher than that of the starting coal. Section 2 reflects the desulphurisation treatments and the results from the studies of Donbass coal. The thermochemical treatment with water vapour and the reduction treatment with K/THF have shown to be effective with respect to bridge sulphur and the pyrolysis with water vapour increases the thiol groups, which is an indication of rupture of the sulphide and disulphide bonds. It is noted that the main difference between the thermochemical treatment in a stream of water vapour and the reduction treatment is that in the thermochemical treatment, inorganic sulphur is almost completely eliminated, while the reduction desulphurisation destroys not only the bridge sulphur but also the sulphur heterocycles of thiophenic type. The data presented in Table 3 shows that only one sample of KUL2 is from low-rank coal and the other 3 are from medium-rank coal. I would like to recommend to Assoc. Prof. Marinov to pay attention to the macerated composition of the coal, since the data in the table show a clear dependence between the amount of inertinite macerals and the sulphur content, especially pyrite. Section 3 of this chapter sets out the results of desulphurisation treatments and the reduction pyrolysis of low-rank coal from the Elhovo basin and the Katrishte deposit. The results from the AP-TPR and XPS analyses demonstrate complete removal of non-thiophene sulphur in the water vapour pyrolysis. The conducted AP-TPR with potentiometric detection and AP-TPR-MS "on-line" profiles show significant differences in the presence of organic sulphur groups in the two types of coal. The Elhovo lignites contain more aliphatic sulphur compounds, while more complex thiophene structures are found in the coal from the the Katrishte deposit. This is completely natural because of the different source vegetation for the coal formation. The demineralisation of the sulphur content is reflected in a different way, since the inorganic sulphur has a higher content in the Elhovo lignites, while the organic sulphur prevails in the Katrishte coal. What is striking is the unusually large amount of sulphate sulphur in the Elhovo lignites, which is probably due to the fact that the sample is taken from heavily weathered coal. Section 4 of this chapter is devoted to the studies of organic sulphur functionalities in demineralised Elhovo lignites by reduction pyrolysis. The basic structural units of the organic mass in this coal have been found to be aromatic compounds with two rings and a high degree of substitution, with the disulphides being the major aliphatic sulphur species. About 58% of the organic sulphur is represented by thiophene structures. The last fifth section of this chapter deals with the results from the desulphurisation treatments and the reduction pyrolysis of Spanish lignites from the Mequinenza deposit. These lignites have high sulphur content and as can be seen from Table 8 the predominant form of sulphur is organic, with a minimal amount of mineral sulphur. Therefore, demineralisation has little effect on the total sulphur content. The off-line AP-TPR-GC/MS technique has demonstrated that in the demineralised lignites there are: thiols; mono- and disulphides; alkyl and  $\omega$ -alkenyl thiophenes, alkyl benzo[b]thiophenes and alkyl dibenzo[bd]thiophenes. At temperatures above 450°C, the predominance of benzo[b]thiophene and its alkylated homologues was recorded. Classical pyrolysis in Ar currents has a greater effect on the amount of non-thiophene sulphur and removes all oxidised sulphur compounds compared to water vapour pyrolysis at the same process parameters. The pyrolysis temperature is important for the removal of the non-thiophene sulphur.

Chapter 2 of Part IV is devoted to the study of organic sulphur functionalities and the organic mass of lithotype from Maritza East lignites by reduction pyrolysis. In xylene and humovitren, aliphatic sulphur, thiols and dimethyl sulfides were found to be predominant. The non-sulphate and humiclare are dominated by disulphides, in the almost complete absence of

sulphides. The proposed AP-TPR-GC/MS "off-line" analytical study allows the separation of dimethyl sulphides, polysulphides, and disulphides. It would be good to have a humodurein sample in these studies, even though it is a high-ash lithotype. The formation of lithotypes is not related to the process of carbonation, so another explanation for the lower content of aliphatic sulphur functionalities in lipten and humoclarain should be sought.

Chapter 3 presents the results of studies of organic sulphur functionalities and the organic mass of household briquettes by reduction pyrolysis. Briquettes produced from biomass have low content of dialkyl sulphides and aliphatic thiols. The dominant components are cellulose degradation products. Lignite briquettes are characterised by volatile aliphatic sulphides, mixed aliphatic-aromatic sulphides, aryl sulphides, aliphatic thiols, thiophene structures, methyl thiophene and methyl thiol. Bituminous/sub-bituminous coal briquettes are characterised by more complex thiophene structures, but no oxidised sulphur compounds have been detected. The presence of aliphatic thiols and sulphides, mixed alkyl aryl sulphides, diaryl sulphides and more complex thiophenes has been reported in mixed briquettes of different ranks of coal. All organic sulphur compounds in household briquettes can be considered as unchanged organic molecules released into the atmosphere. As a side note to the terminology used, I can point out that coal is not properly characterised by its rank. According to the international classifications, lignite and brown coal is low-rank, black coal is medium-rank and anthracite coal is high-rank. The concepts of brown coal and sub-bituminous coal are similar, the first being the Bulgarian State Standard (BDS) coal classification and the second one - the same coal in the US and international classification.

Chapter 4 - Study by Reductive Pyrolysis of Organic Sulphur Functionalities and Organic Matter Composition of Biodesulphurised Coal - includes 6 sections. The first one is devoted to the investigation of local and foreign high-sulphur coal. Low-rank coal from two Bulgarian and one Turkish deposits has been explored. Coal biodesulphurisation with selected fungi and mixed bacterial microorganisms contributes to a maximum reduction of organic sulphur functionalities by up to 24% and a reduction of up to 79% of inorganic sulphur. No coal matrix violation is reported for biotreated coal samples, with a slight decrease in calorific values, the AP-TPR off-line GC/MS study has confirmed the oxidative biodegradation mechanism in coal biodesulphurisation and the conversion of complex sulphur compounds to sulphones and sulphoxides. Section two of this chapter proposes a procedure for the direct determination of the elemental sulphur in coal, thus reducing the error when determining the amount of organic sulphur. Section 4.3 presents the results of the study by reduction pyrolysis of organic sulphur functionalities and organic matter composition of biodesulphurised technological samples from local high-sulphur coal. Low-rank coal samples from the Maritza East and the Bobov Dol basins were treated with two bacteria *A. Ferrooxidans* - F3 and *Ps.putida* - B2. The studies of the initial and the treated samples show a decrease in the amount of pyrite sulphur, and for the Maritza East lignites – for the elemental as well. It is recommended both types of coals to be treated with the two bacteria for comparability of the results. There is a contradiction in the comments on the results in the text and the conclusion. In the text it is stated that the sample treated with the bacterium *Ps.putida* - B2 shows a significant decrease in the amount of pyrite sulphur, and this can be seen from Table 13, whereas in the conclusion it is said that this is a result from the treatment with the bacterium *A. Ferrooxidans* - F3. In section 4.4. the results of the study by reduction pyrolysis of organic sulphur functionalities and the organic mass of high-sulphur lignite treated with combined chemical/microbial desulphurisation are presented. In addition to the Maritza East lignites, it is recommended to investigate also the Elhovo lignites, which are known for their high sulphur content. As a result of applying a combination of chemical and microbial desulphurisation treatments of Maritza East lignites, a maximum total desulphurisation of 71%, pyrite desulphurisation of 90.6% and organic desulphurisation of 49.4% have been achieved. Using the AP-TPR "on-line" MS technique, a qualitative specification of a wide range of sulphur and mixed oxygen-containing functional forms has been made. A decrease in the content of thiols has been found in all oxidised and bio-treated samples. Section 4.5. is devoted

to the study of the influence of microbial treatments on the combustion indicators of biodesulphurised coal from Maritza East, Bobov Dol and Pirin. Better ignition performance has been determined for bio-treated samples; a slight decrease in calorific value and a decrease in peak temperature for maximum weight loss rate ( $T_{max}$ ). A disadvantage is that the bio-treated samples show a decrease in combustion by increasing the combustion time (tq) and the final combustion temperature ( $T_{ec}$ ) and the decrease in the auto-ignition temperature ( $T_{sh}$ ). In Section 4.6. the results from the study of organic sulphur functionalities and the organic mass of humus-like lignite biodesulphurisation products from Maritza East are reflected. As a result of microbial treatment with *Pseudomonas putida*, aliphatic and aromatic sulphur has been found to be affected by the treatments. Thus, much of the organic sulphur is transformed into a water-soluble state, which is highly volatile. The current desulphurisation mechanism is oxidative. The transformation of BzTh and Th during processing may take place through the S-atom oxidation mechanism or through the C-atom oxidation mechanism that is dominant. Since the humus-like by-product (HL) exhibits an outward resemblance to the humic substances (HA), it is compared with humic acids obtained from the same coal sample.

Chapter 5 of Part IV sets out the results from the study by reduction pyrolysis of the organic mass of humic acids from Maritza East and Stanyanci lignites and from Turkish Leonardite. The presence of dialkyl sulphides, sulphoxides and sulphones has been found. No sulphates and sulphonates have been reported, since during the preliminary demineralisation with mineral acids, they were removed together with pyrite sulphur and carbonates. Humic acids derived from Maritza East lignites are characterised by a predominant structure with coniferous vegetation of lignin structures, while highly microbially processed carbohydrates are included in the organic matter of Stanyanci deposit. From a chemical point of view, both types of humic acids are made up of structural units with 1-2 aromatic condensed or combined rings. For the industrial application of humic acids from the Maritza East and Stanyanci lignites, the high content of heteroatom-containing compounds (N and S) and their environmental impact must be taken into account when applying preparations based on them.

Chapter 6 is devoted to a pyrolytic study of the organic mass of Stanyanci lignites. In the whole temperature range from 250°C to 950°C, the content of alkyl benzene is the highest, i.e. C6-C10. They make up the largest proportion (44%) of all registered volatile products. In the low temperature range (250°C - 550°C) their distribution is dominated by toluene, while benzene predominates in the high temperature range (550°C - 950°C). Linear hydrocarbons *n*C6-*n*C15, which are second in content (21.7%) in the lignites tested, i.e. *n*-alkene/*n*-alkane pairs, have been identified only in the low temperature range, with short-chain aliphatic compounds predominating in the pyrogram. Symmetrical isoprenoids have also been identified, including regular isoprenoids *iso*-C14, *iso*-C15 and *iso*-C16. Naphthalenes, biphenyls, acenaphthalenes, fluorines and their alkylated homologues are recorded in the high temperature range. Mono- and diaromatic structures, including alkylated benzenes and naphthalenes, are accompanied by significant amounts of their sulphur analogues, i.e. thiophenes/benzothiophenes (7%). Aliphatic S-containing compounds have also been found, i.e. dimethyl- and di-/trisulphides. As the pyrolysis temperature increases, alkyl aromatic compounds are accompanied by substituted phenolic structures, among which vanillyl phenols predominate, i.e. 2-methoxy and methyl-2-methoxy phenols. A range of sesquiterpenoids is also recorded in the low-temperature interval, i.e. dihydrocurcumene, cedrane, cuparene, cadinatrienes and cadalene. In the Stanyanci lignite study of 40 mg of starting material, a large number of individual organic compounds are identified.

Chapter 7 sets out the results from studies by reductive pyrolysis of aqueous leachates from Maritza East and Stanyanci lignites. At this stage, the identified and quantified compounds in these products do not pose a serious toxic risk to the environment. However, nitrogen-containing compounds could be of concern and their amount should be monitored, especially in Stanyanci lignites. The simplified scheme for the isolation and fractionation of lignite leachates enables the identification of a wide variety of functional groups on their surface. A number of

organic compounds have been identified and quantified at the molecular level, some of them being potential environmental pollutants with a threat to human health.

Chapter 8 provides information on the pyrolytic studies of waste vegetation products and model lignocellulosic biomass. The determined quantities of volatile cellulose and xylan products are comparable (3141-3409  $\mu\text{g} / \text{g}$ ) and significantly lower for lignin (667  $\mu\text{g} / \text{g}$ ). They constitute the following percentage of the pyrolysed samples: 0.31 wt.% for cellulose, 0.32 wt.% for xylan and 0.0067 wt.% for lignin. PAHs are present in small amounts in non-condensable VOCs in the pyrolysis gas: 105  $\mu\text{g}/\text{g}$  for cellulose, 168  $\mu\text{g}/\text{g}$  for xylan, and 27  $\mu\text{g}/\text{g}$  for lignin, which are dangerous for the environment and the human health. No noticeable amounts of PAHs are detected in the low pyrolysis temperature range of 250-600°C.

Additional notes and recommendations to Part IV:

- The term "Donetsk", "Elhovo", "Katrishte" and others is misused throughout the text. It is correct to say, e.g. Donetsk coal or coal from Donbass, etc.;

- There are many different coal studies from several Bulgarian and foreign basins and deposits. However, a large part of this research has not been done for all types of coal. It is recommendable to do this and compare the results;

- Different contents of a number of compounds in the different types of coal have been identified. In future research, it is recommended to Assoc. Prof. Marinov to extend the age range of coal and look into the causes for these differences.

Part V sets out the conclusions which are based on the results of the studies carried out. They are summarised by the conclusions of the individual chapters and sections in Part IV. There are three main groups: Composition and forms of organic sulphur in coal and natural fossil products; Clarifying the mechanism of low-rank biodesulphurisation of coal and Environmental observations and monitoring. The conclusions are logical, well-founded and fully reflect all results.

Part VI presents the scientific contributions of the dissertation. They are briefly and concisely formulated and relate to:

Contributions containing new and original information for science:

- By developing and refining the analytical approach of reduction pyrolysis, new quantitative and qualitative information on organic sulphur-containing functionalities in coal is obtained.
- For the first time, the reduction pyrolysis method with the AP-TPR technique for the studying the organic sulphur functionalities in humic acids is applied.
- For the first time, non-condensable volatile compounds of pyrolysis of the main building components of lignocellulose biomass is quantified.
- VOCs and PAHs are studied for the first time by reduction pyrolysis in leachate products of water-soluble lignite organic matter located in close proximity to endemic zones in Bulgaria.

Contributions of a confirmatory nature:

- The oxidative mechanism of microbial desulphurisation in coal is confirmed. Biodegradation of low-rank coal is found to occur with the formation of complex sulphur structures, i.e. with mixed functionality, e.g. sulphones and sulphoxides.
- The knowledge of the composition of the lignite aqueous extracts is confirmed and enriched. The results obtained are of ecological significance, since the presence of N-, S- and O-heteroatom-containing compounds has been established, which could penetrate groundwater near the coal basins.

Methodological contributions:

- A direct method is developed for the quantitative determination of organic sulphur compounds in coal and in other solid insoluble and non-volatile natural materials.
- A new methodology for the direct determination of elemental sulphur in coal is proposed, which provides more accurate data on the content of organic sulphur in them.

Applied contributions:

- It is found that no PAHs are released together with the volatile gases during the pyrolysis of model lignocellulose biomass at temperatures <600 °C. In pyrolysis of lignin at a temperature range of 600°C to 800°C, non-condensable VOCs containing sulphur heteroatoms in the molecule are released in minimal amounts, i.e. alkyl sulphones, di- and trimethyl sulphides. These results indicate that when biofuels are obtained by pyrolysis of plant waste products, sulphur-containing compounds are released at non-condensable VOCs at temperatures above 600°C.
- The applied biotreatments do not significantly affect the coal matrix, while maintaining their calorific value.

The thesis is well-presented, the aims are clearly stated, the research results are correctly interpreted and summarised, the overall layout of the work is of a high standard, the contributions are correctly and accurately formulated and the claims are fully justified. My critical remarks do not in any way diminish the qualities of the thesis paper.

Assoc. Prof. Dr. Marinov has provided a list of 26 articles in international journals, with their total impact factor being 41.99 and 14 full-text papers at scientific forums related to the topic of the dissertation. There are a total of 328 citations of published articles. Assoc. Prof. Marinov is the lead author of 10 of these articles and 7 papers. The total number of Assoc. Prof. Marinov's papers and posters at international and national scientific forums where the results of the dissertation have been presented is impressive, in 12 of them he is the lead author. Assoc. Prof. Marinov's research work related to the dissertation is based on 10 projects, where he is the project manager.

I have known Assoc. Prof. Dr. St. Marinov for more than 30 years, we have worked together on research projects and have published several joint articles that are not related to the topic of the dissertation. I highly respect him as a researcher and a well-renowned scientist.

#### CONCLUSION

The presented thesis paper and the overall research work characterise Assoc. Prof. Dr. Marinov as a well-established scientist. The merits and contributions of the dissertation are indisputable, which gives me reason to recommend to the honourable members of the Scientific Jury to award the scientific degree "Doctor of Sciences" to Assoc. Prof. Dr. Stefan Penchev Marinov.

16.03.2020  
Sofia

Peer Reviewer:   
(Prof. Dr. J. Kortenski)