

## РЕЦЕНЗИЯ

относно защита на дисертационния труд „Изучаване на сярата и органичните серни съединения при биодесулфуризация на въглища нисък ранг”, представен от Ления-Незае де Брито Гонсалвеш-Мусакова за придобиване на научна и образователна степен „доктор” по Научна специалност „Технология на природните и синтетични горива”

Рецензент: проф. д-р Йордан Иванов Кортенски

Гл. ас. Ления Гонсалвеш е завършила СУ „Св. Кл. Охридски” през 2005г. с дипломна работа, изработена под ръководството на доц. д-р Шестакова в ИОХ-ЦФ към БАН. След дипломирането започва работа в същия институт в Лаборатория по Химия на твърдите горива, където в годините израства като един много добър специалист. Заслуга за това има, както самата тя с своята способност за самостоятелна работа и аналитично мислене, така и колегите от Лабораторията по Химия на твърдите горива и от Хаселт Университет, в който е провела специализации с обща продължителност от 14 месеца.

Представеният дисертационен труд е актуален преди всичко с оглед на ограничаване вредното въздействие на сярата върху околната среда, чрез намаляване на съдържанието й 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. В дисертационния труд са изследвани възможностите да се намали съдържанието на този вид сяра чрез един сравнително нов процес – биодесулфуризация.

Представеният дисертационен труд е с обем от 214 стр., в който са включени 38 фигури, 26 таблици и 246 заглавия литература. Разработен е в 7 глави, както следва: Глава 1. Въведение – 58стр.; Глава 2. Материали и методика – 23 стр.; Глава 3. Биодесулфуризация на кафяви въглища с различни гъби и бактерии – 19 стр.; Глава 4. Биодесулфуризация на деминерализирани и

депиритизирани въглища: оценка на изменението на органичната сяра – 33стр.; Глава 5. Оценка на елементната сяра в биодесулфуризирани нискорангови въглища – 18 стр.; Глава 6. Биодесулфуризирани нискорангови въглища: източномаришки лигнити и техните вторични продукти – 30 стр.; Глава 7. Приноси и перспективи – 2 стр. В края на всяка от първите 6 глави е направено заключение и е приложен списък на използваните литературни източници. Работата завършва с обобщение и заключение на три езика – английски, български и фламандски и списък на публикациите на автора по темата на дисертационния труд.

Във въведението се обосновава необходимостта от очистването на сярата от въглищата, разглеждат се методите за това очистване и е направен литературен обзор по проблематиката, като се използвани около 200 литературни източници. Прави впечатление задълбоченото описание на методите на десулфуризация, както и ясно формулираните цели на дисертационния труд. Допуснати са някои непълноти и неточности основно по въпросите с геоложки аспект. За описанието на формите на пирита е използвана основно работата на Chou (1990), в която са предложени термини, различни от някои от приетите. Същата работа е използвана и при описание на минералите, с които е свързана сулфатната сяра. При прегледа на източниците на сяра във въглищата е пропуснато епигенетичното постъпление на минерализирани разтвори по пукнатини във въглищните пластове. Неточности са допуснати и при използване на термини, свързани с етапите на въглефикация.

Във втора глава са описани изследваните въглищни проби, методиката на изследване и микроорганизмите, с които се осъществява биодесулфуризацията на въглищата. Особено пълно е изложена методиката на извършените анализи и използваната апаратура. Към тази глава рецензентът има незначителни забележки. На първо място не е ясно на какъв принцип са подбрани въглищата за изследване. Освен това съдържанието на сулфатна сяра, особено в източномаришките лигнити, изложено в табл. 2-1 е много високо. Това означава,

че пробата е взета от силно изветрели въглища, което може да повлияе на резултатите от изследването.

Трета глава е посветена на резултатите от биодесулфуризацията на въглищна проба от Пиринския басейн. Кафявите въглища са третирани с различни бактериални култури с цел да се намали най-вече количеството на органичната сяра. Промените, които настъпат с органичните серни съединения след биодесулфуризацията са проследени с комплекс от методи. Резултатите са обобщени като се стига до следните изводи: Максимална биодесулфуризация по отношение на  $S_t$  ~26% и  $S_o$  ~13% на пиринските въглища се постига чрез биобработка с *Trametes Versicolor*, *Phanerochaeta Chrysosporium* и *Mixed culture of microorganisms*, като въглищната матрица не е засегната съществено. Биодесулфуризацият механизъм на протичащите процеси е окислителен. Установява се трансформация на серните функционалности, като се отстраняват някои сложни тиофенови структури.

В тази глава се установяват следните неточности:

- Резултатите от анализите на изходната проба и биотретирани проби от пирински въглища, изложени в табл. 3-1 показват много нисък добив на летливи вещества, който отговаря на черни коксови въглища или според американската класификация на битуминозни въглища със среден добив на летливи вещества. Същевременно установената калоричност отговаря на кафяви въглища, дори с малко по-нисък ранг от пиринските. Би трябвало резултатите за добива на летливи вещества и за съдържанието на свързан въглерод да се преизчислят на безпепелно гориво;
- В същата таблица се вижда, че след биотретиране на места органичната сяра намалява най-много като абсолютна стойност, но процентно се отстранява до 80% от пиритната и до 75% от сулфатната сяра срещу около 13% от органичната;
- На фиг. 3.7 е допусната техническа грешка, като не е означена дименсията за температура.

Възниква и един въпрос: На какво се дължи нарастването на съдържанието на сярата в част от серните функционалности след биотретиране? Това особено се отнася до третиране с *Phanerochaeta chrysosporium*, след което се повишава и общото количество на сярата. Резултатите са изложени в табл. 3-3.

В четвърта глава са изложени и коментирани резултатите от биодесулфуризация на деминерализирани и депиритизирани проби от въглища от Пирин и Бейпазар и на витрен от Марица-изток. Тези резултати показват, че най-висок биодесулфуризационен ефект се постигна за деминерализираните и депиритизирани въглища, третирани с гъбичната култура *Phanerochaete Chrysosporium*, докато при третиране с бактерията *Sulfolobus solfataricus* биодесулфуризацията по отношение на пиритната сяра е в рамките на грешката на анализа. Установено е, че по време на биообработките протичат окислителни процеси на деструкция на сложни видове органични серни съединения. Регистрираните промени с органичните серни функционалности в следствие на приложените биообработки се определят не само от вида им, но и от вида на използваните микроорганизми. При анализ на табл. 4-1 и 4-2 прави впечатление, че процентното намаляване на пиритната сяра при биодесулфуризацията е много по-голямо от това на органичната сяра. Освен това възниква и въпросът: С какво се обясняват резултатите на по-голямо намаляване на количеството на органичната сяра след биообработка на въглищата от Бейпазар със *Sulfolobus solfataricus*? Не е ли редно в тази връзка заключението за по-голямата ефективност при третиране с *Phanerochaete Chrysosporium* да се измени в смисъл, че за всеки конкретен вид въглища трябва да се търси микробиална култура с оптимални показатели за биодесулфуризация?

Глава 5 е посветена на резултатите при разработване на метод за количествено определяне на елементната сяра в нискорангови въглища. Предложена е нова процедура за определяне на  $S_{e1}$  във въглища, основаваща се на изчерпателна екстракция с  $CHCl_3$  и следващ количествен анализ на екстрактите чрез HPLC с колона с обърната фаза  $C_{18}$ . Методиката дава възможност да се постигне по-добър количествен баланс на серните форми и да

се избегне грешка от около 5% при определяне количеството на органичната сяра. По-добра биодесулфуризация на  $S_{el}$  е постигната след третиране със *Sulfolobus solfataricus*. Заключение, че най-голямо количество  $S_{el}$  е регистрирано в деминерализираните и депиритизирани въглища е неправилно формулирано, тъй като не са приложени данни за изходните проби. Тъй като максималната десулфуризация по отношение на елементната сяра достига до 54%, то на практика процентът на отстранената органична сяра при биодесулфуризацията намнява. Като цяло би трябвало да се отбележи, че процесът биодесулфуризация е ефективен при намаляване количеството на всички видове сяра.

В шеста глава е приложена оригинална стратегия за десулфуризация, която включва последователност от различни химични обработки и микробиално третиране с бактерия *Pseudomonas putida* с цел отстраняване на неорганичната и органична сяра в лигнити от "Марица-Изток". В резултат на проведените експерименти е доказано, че максимална десулфуризация по отношение на пиритната и органична сяра се постига при биообработка с *Pseudomonas putida* на деминерализирани, депиритизирани и окислени въглища. Десулфуризацията, резултатите от която са описани в тази глава, е проведена чрез използване на бактериална култура, различна от тези, с които са третирани въглищата при изследванията, изложени в предходните глави. Според мен резултатите биха били в най-голяма степен съпоставими, ако се използват едни и същи бактериални култури.

В глава 7 са представени приносите на дисертационния труд. Те са формулирани кратко и стегнато и се отнасят до:

- Оценка на процесите и механизмите на биодесулфуризация с набор от микроорганизми, по отношение на всички форми на сярата във въглища.
- Чрез прилагане на оригинална и разнообразна експериментална стратегия е направен подбор на подходящи микроорганизми за биодесулфуризация на въглищата; определени са формите на сярата и серните функционалности, които са податливи на третиране с конкретна

микробиална култура и е набелязана необходимата предварителна обработка на въглицата, така че различните форми на сярата да са най-податливи на дейността на микроорганизмите с цел постигане на максимален ефект от биодесулфуризацията.

- Разработване на методика за определяне на елементна сяра във въглища, приложението на която дава възможност за точно количествено определяне на формите на елемента.
- Внасяне на някои важни подобрения по отношение на AP-TPR техниката за изследване на промяната на сярата във въглицата.

Приносите на дисертационния труд са свързани с обогатяване на съществуващите знания за биодесулфуризацията при използване на комплекс от анализи, както и разработване на нова методика. Те са в най-голяма степен резултат на упоритата работа на докторантката, разбира се при съдействието на нейните ръководители. 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.

Гл. ас. Гонсалвеш има 12 статии в международни списания и 5 публикувани доклада в сборници от международни и национални конференции. Осем от статиите са в 5 международни списания с импакт фактор: Fuel, Journal of Fuel Chemistry and Technology, Thermochimika Acta, Fuel Processing Technology, Oxidation Communications, което само по себе си е и оценка на работата на докторантката, още повече че в 4 от тях тя е първи автор. Впечатляващ е общият брой на участията на гл. ас. Гонсалвеш в международни и национални научни форуми с доклади и постери – 21, като в 7 от тях е водещ автор. В дисертационния труд са включени резултатите от 4 статии, публикувани във Fuel, 4 публикувани доклада и 8 участия в международни форуми с устни доклади и постери, което надвишава изискванията на ИИХ. Научно-изследователската

работа на гл. ас. Гонсалвеш е свързана и с участието ѝ в 10 проекта, 4, от които международни и 6 с ФНИ.

Открити са 4 цитата на статиите на докторантката, но голяма част от работите са публикувани в периода 2010-2012 и съвсем естествено още не могат да бъдат отразени в публикациите на други автори.

Познавам гл. ас. Ления Гонсалвеш от 2005г., а в периода 2006-2010г. сме работили съвместно по научно-изследователски проекти. Имам високо мнение за нея и за възможностите ѝ като изследовател. Качествата, които притежава са целенасоченост, упоритост, способност за аналитично мислене, работоспособност и самостоятелност. Всичко това е гаранция за успех, както в настоящата, така и в бъдещата ѝ работа.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният дисертационен труд и цялостната ѝ научно-изследователска работа характеризират гл. ас. Ления Гонсалвеш като млад учен с изграден облик и способности за самостоятелна творческа работа. 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 образователната и научна степен „доктор” на гл. ас. Ления-Незае де Брито Гонсалвеш-Мусакова.

17.11.2012г.

София

Рецензент:

(проф. д-р Й. Кортенски)

## R E V I E W

regarding the defense of the PhD thesis „Sulphur and organic sulphur alternations in biodesulphurized low rank coals”, by Lenia-Nezaet de Brito Gonsalvesh-Mussakova submitted for awarding the scientific and educational degree "doctor", scientific specialty "Technology of natural and synthetic fuels", code 02:10:23

Reviewer: Prof., Dr. Jordan Ivanov Kortenski

Ass. Prof. Lenia Gonsalvesh graduated SU „St. Kl. Ohridski” in 2005 with a thesis, supervised by Ass. Prof. Dr. Shestakova and prepared at the Institute of Organic Chemistry- Bulgarian Academy of Sciences. After her graduation she began work in the Laboratory of Chemistry of Solid Fuels at the same institute, where throughout the years she affirmed as a very good specialist. This is due not only to her ability to work independently and to her analytical thinking, but also to the colleagues from the Laboratory of Chemistry of Solid fuels and Hasselt University, where she held a fellowship with a total duration of 14 months.

The submitted PhD thesis is relevant, first of all with respect to limiting the harmful impact of sulphur on the environment by reducing its content in the emissions at coal combustion. The coal desulphurization is of utmost importance for their use for technological purposes. Part of pyrite sulphur could be removed in the process of coal enrichment, other – by demineralization and depyritization, but the amount of organic sulphur remains unchanged. In the thesis the possibilities to reduce the content of this type of sulphur content using a relatively new process – biodesulphurization are investigated.

The submitted PhD thesis has a volume of 214 pages, including 38 figures, 26 tables and 246 literature sources. It is divided in 7 chapters as follows: Chapter 1- Introduction – 58 pages; Chapter 2 – Materials and methods – 23 pages; Chapter 3 – Biodesphurization of subbituminous coal by different fungi and bacteria – 19 pages; Chapter 4 - Biodesulphurization of demineralized and depyritized coals: organic sulphur alteration assessment – 33 pages; Chapter 5 – Evaluation of elemental sulphur in biodesulphurized low rank coals – 18 pages; Chapter 6 – Biodesphurized low rank



coal: Maritza East lignites and its “Humus-“Like byproducts – 30 pages; Chapter 7 – Contributions and perspectives – 2 pages. Each of the first 6 chapters ends with a conclusion followed by a list of the used literature sources. The thesis ends with a summary and conclusion in three languages - English, Flemish and Bulgarian and list of publications of the author on the topic of the dissertation.

In Introduction is motivated the need for sulphur removal from coal, the methods of this purification are reviewed and a literature review on the problem covering about 200 literature sources is enclosed. It should be noted the thorough description of the desulphurization methods and the clearly stated goals of the thesis. There are noticed some inaccuracies mainly on questions of geological aspect. The description of pyrite forms is made on the basis of the work of Chou (1990), where the terms proposed differ from those well adopted. The same paper is used also for the description of the minerals with which sulphate sulphur is associated. In reviewing the sources of sulphur in the coal is omitted the epigenetic intake of mineralized solutions along the cracks of the coal seams. Some uncertainties are admitted using the terms associated with coal-genesis stages.

In the second chapter are described the coal samples under study, the methodology of investigation and the microorganisms used for coal biodesulphurization. Especially fully is exposed the methodology of the performed analyses and used equipment. The reviewer has minor remarks to this chapter. First of all, it is not clear the principle of coal selection for the study purposes. Additionally, the content of sulphate sulphur, particularly in the East Maritsa lignites, presented in Table 2-1, is very high. This means that the sample is taken from highly weathered coal, which can affect the test results.

The third chapter is devoted to the results of biodesulphurization of coal sample from the Pirin basin. Brown coals are treated with different bacterial cultures to reduce mostly the amount of organic sulphur. The changes occurring with organic sulphur compounds after biodesulphurization are followed by a set of methods. The results are summarized leading to the following conclusions: maximum desulphurization with respect to  $S_t$  ~26% and  $S_o$  ~13% of the Pirin coal is achieved by biotreatment with

*Trametes versicolor*, *Phanerochaeta chrysosporium* и *Mixed culture of microorganisms*, as the coal matrix is not affected significantly. The processes proceeding at biodesulphurization have an oxidative mechanism. It has been established a transformation of the sulphur functionalities thus removing some complex thiophene structures.

In this chapter, the following inaccuracies have been found:

- The results of the analyses of the initial sample and biotreated Pirin coal samples, given in Table. 3-1, show a very low yield of volatiles which corresponds to black coke coal, or according to the U.S. classification to bituminous coal with a medium volatiles yield. At the same time the established calorificity corresponds to brown coal lignite, even with slightly lower rank than the Pirin coal. The results on the yield of volatiles and the content of fixed carbon must be re-calculated on the basis of ash-free fuel;
- The same table shows that after biotreatment organic sulphur in some places decreases mostly as absolute value, but in percentage pyrite sulphur is removed up to 80% and sulphate sulphur up to 75% against about 13% of the organic sulphur;
- In Fig. 3.7 there is a technical error – the dimension for temperature is missing.

A question arises: which is the reason for the increase in sulphur content in some of the sulphur functionalities after biotreatment? This especially concerns the treatment with *Phanerochaeta chrysosporium*, which leads to increase in the content of total sulphur. The results are demonstrated in Table 3-3.

The fourth chapter outlines the results and comments on biodesulphurization of depyritized and demineralized coal samples from Pirin and Beypazar and vitrene from Maritsa East. These results show that the highest biodesulphurization effect is achieved for the demineralized and depyritized coal samples treated with the fungus culture *Phanerochaete chrysosporium*, whereas the treatment with the bacterium *Sulfolobus solfataricus* the biodesulphurization with respect to pyrite sulphur is within the error of the analysis. It has been established that the biotreatment is accompanied

by the occurrence of oxidation processes of destruction of complex organic sulphur compounds. The observed changes in the organic sulphur functionalities resulting from the applied biotreatment processes are determined not only by their type but also by the nature of the used microorganisms. Analysing the data in Tables 4-1 and 4-2 it should be noted that the percentage reduction of pyrite sulphur during biodesulphurization is much greater than that of organic sulphur. Furthermore, a question arises: What explains the results of the major reduction in the amount of organic sulphur in the coal after biotreatment of the Beypazar coal with *Sulfolobus solfataricus*? In this regard maybe the conclusion for the higher efficiency of the treatment with *Phanerochaete chrysosporium* has to be modified as follows for example: for any particular type of coal should be found microbial culture with optimum performance with respect to biodesulphurization?

Chapter 5 is devoted to the results of developing a method for quantification of elemental sulphur coal in low rank coal. A new procedure is proposed for determining  $S_{el}$  in coal based on complete extraction with  $CHCl_3$  and subsequent quantitative analysis of the extracts by HPLC with a column with a reverse phase  $C_{18}$ . The method allows to achieve a better quantitative balance of the sulphur forms and avoid the error of about 5% in determining the amount of organic sulphur. Better biodesulphurization of  $S_{el}$  was achieved after treatment with *Sulfolobus solfataricus*. The conclusion that the greatest amount  $S_{el}$  is registered in the demineralized and depyritized coal is incorrectly formulated, as data for the initial samples are missing. Since the maximum desulphurization in terms of elemental sulphur reaches 54%, practically the percentage of the removed organic sulphur during biodesulphurization decreases. Generally it should be noted that the process of biodesulphurization is effective in reducing the amount of all types of sulphur.

In chapter six is proposed an original strategy for desulphurization, which includes a series of various chemical treatments and microbial treatment with bacterium *Pseudomonas putida* in order to remove inorganic and organic sulphur in Maritsa East lignite. As a result of the performed experiments it has been confirmed that the maximum desulphurization with respect to pyrite and organic sulphur is

achieved with *Pseudomonas putida* biotreatment of demineralized, depyritized and oxidized coals. Desulphurisation, the results of which are described in this chapter, is conducted by using a bacterial culture, different from those with which are treated the coal samples at the research outlined in the previous chapters. My opinion is that the results would be most comparable if one and the same bacterial cultures are used.

Chapter 7 presents the contributions of the thesis. They are formulated shortly and concisely and are related to:

- Evaluation of the processes and mechanisms of biodesulphurization using a number of microorganisms in relation to all forms of sulphur in coal.
- Through the application of original and diversified experimental strategy a selection of suitable microorganisms for coal biodesulphurization is made; the sulphur forms and sulphur functionalities, which are susceptible to treatment with specific microbial culture are determined and is outlined the necessity of coal pretreatment, so that the different forms of sulphur to be most susceptible to the activity of microorganisms in order to maximise the effect of biodesulphurization
- A method for the determination of elemental sulphur in coal, the use of which enables precise quantification of the forms of the element.
- Introduction of some important improvements in the AP-TPR technique to study the change of sulfur in coal.

The contributions of the thesis are related to the enrichment of the existing knowledge on biodesulphurization using a complex of analyses and development of a new methodology. They are mostly a result of the serious work of the PhD student, and of course with the assistance of her supervisors. The PhD thesis is written in good scientific manner, the objectives are clearly stated, the results of the study are properly interpreted and summarized, the overall layout of the thesis is good, and the contributions are properly and accurately defined as the claims are fully justified. The critical comments made by me in any way do not understate the quality of the thesis.

Ass. Prof. Gonsalvesh has 12 publications in international journals and five

published reports in Proceedings of national and international conferences. Eight of the publications are in 5 international journals with Impact factor: Fuel, Journal of Fuel Chemistry and Technology, Thermochemica Acta, Fuel Processing Technology, Oxidation Communications, which is in fact an evaluation of the PhD student work, even more in four of them she is the first author. Impressive is the total number of participation of Ass. Prof. Gonsalvesh in national and international scientific forums with reports and posters - 21, being the leading author in 7 of them. In the thesis are included the results of four articles published in Fuel, 4 published reports and 8 participations in international forums with oral presentations and posters that exceed the requirements of ITH. The research works of Ass. Prof. Gonsalvesh is associated with her participation in 10 projects, 4 of which are international and 6 – with NSF.

Four citations of the articles of the PhD student are found, but it should be considered that most of the works are published in the period 2010-2012, and naturally they can not yet be reflected in the publications of other authors.

I know Ass. Prof. Lenia Gonsalvesh since 2005, and in the period 2006 to 2010 we have worked together on several research projects. I have a very good opinion of her as a person and of her ability as a researcher. Among her qualities I can outline: purposefulness, persistence, ability for analytical thinking, high working capacity and independence. All of this is a guarantee of success, both in this and in her future work.

## CONCLUSION

The overall research work in the submitted PhD thesis characterizes Ass. Prof. Lenia Gonsalvesh as a young scientist with built character and skills for independent creative work. The merits and contributions of the PhD thesis are undisputable, which allows me to recommend to the honorable members of the Scientific Jury to vote on awarding the educational and scientific degree "doctor" to Ass. Prof. Lenia-Nezaet de Brito Gonsalvesh -Mussakova.

November 17, 2012

Sofia

Reviewer:

(Prof. Dr. J. Kortenski)