

## 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 техноложки 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 оргатичните 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 – 3стр.; 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 очистването 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 Урегман (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 десулфуризацияни 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 биодесулфуризацияни 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 редукионен 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 редукионната 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 редукионната обработка е, че при термохимичната обработка неорганичната сяра почти изцяло се отстранява, докато редукионната 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 зависимост между количеството на инертинитовите мацерали и съдържанието на сяра, особено пиритната. В т. 3 на тази глава са изложени резултатите от десулфуризационните обработки и редукионния 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 редукионен 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 редукионния 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 редукционен 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 редукционен 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 редукционен 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 редукционен 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 понижение 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 понижение на горимостта чрез повишаване на времето за изгаряне (tq) и на крайната температура на изгаряне (T<sub>ec</sub>) и понижение на температурата на samozапалване (T<sub>sh</sub>). 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 станянски 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 станянските 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 станянските 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)