

Резюме и авторска справка за научни приноси

на публикациите, равностойни на монографичен труд по Показател В от изискванията по конкурс за заемане на АД „Професор“, Област 5: Технически науки, ПН 5.4 Енергетика, НС „Термични и ядрени електрически централи“ на доц. д-р инж. Силвия Бойчева

По показател В са представени 15 на брой, равностойни на монографичен труд публикации, реферирани в бази данни Scopus и/или Web of Science.

Публикациите са тематично обединени под общото заглавие **“Оползотворяване на пепелта от въглищни топлоелектрически централи (ТЕЦ) чрез алкална конверсия в зеолити с приложения в системи за улавяне на въглеродни емисии, деструкция и детекция на атмосферни замърсители, съхранение на топлинна енергия и почистване на води”**. Представените публикации обхващат резултати от задълбочени научни изследвания на въздействията върху околната среда от изгарянето на изкопаеми горива и разработването на технологични решения за подобряване на екологичните показатели на въглищните ТЕЦ. Изследванията са насочени към проучвания на технологично реализуеми и икономически изгодни подходи със значим екологичен ефект за оползотворяване на суровинния ресурс на твърдофазните отпадъци от горивни процеси и ограничаване на депонирането им чрез преработката им в адсорбенти на въглероден диоксид (CO₂) от димни газове, ефективни каталитични системи за термично окисление на летливи органични съединения (ЛОС), активни среди в оптични сензори за детекция на атмосферни замърсители, адсорбенти на тежки метали и катализатори за окисление на органични замърсители за почистване на промишлено замърсени води.

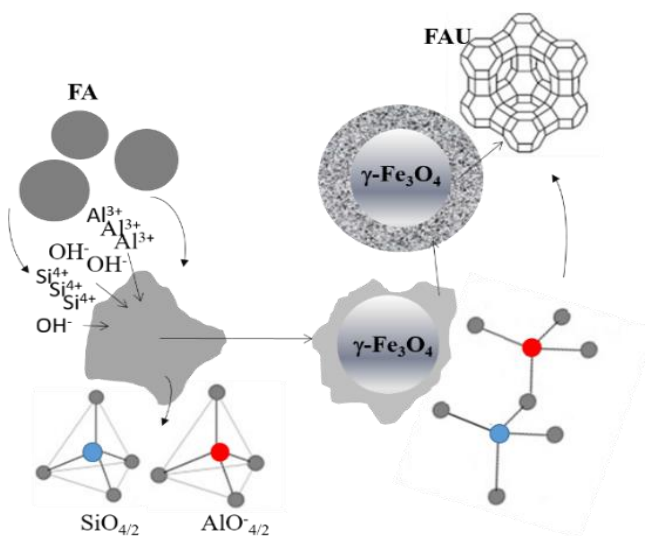
Чрез преработката на въглищната пепел в порести материали със силно развита специфична повърхност, т. нар. зеолити се постига:

- превръщане на сложната по състав и структура пепел в дефиниран алумино-силикатен материал (зеолитна фаза), което позволява контрол на състава и свойствата, на иначе вариращите състав и структура на въглищната пепел;
- над 40-кратно увеличаване на специфичната повърхност на продукта – високите стойности на специфичната повърхност са ключови за всички процеси и явления, потичащи на границата твърдо вещество/флуид (адсорбция, каталитични процеси);
- създаване на материали с микро-мезопореста структура с дефинират размер на порите, която позволява задържане на молекули от газова фаза с определен размер и е предимство на зеолитите от въглищна пепел спрямо

микропорестите чисти зеолити, поради ускорените масообменни процеси и по-нискотемпературната регенерация на адсорбентите;

- трансфер и хомогенно разпределение на каталитично и адсорбционно активни компоненти от състава на изходната пепел в структурната матрица на получения зеолит, с което се постигат по-високи каталитична активност и адсорбционен капацитет при зеолитите от въглищна пепел в съпоставка с природните и чистите синтетични зеолитни материали;
- намаляване на емисията на вредни компоненти при контакт на материала с течна фаза – въглищната пепел съдържа широка гама метални микрокомпоненти, включително и тежки метали, които при депонирането ѝ се инфилтрират в почвата и подпочвените води. При зеолитизацията на пепелта, микрокомпонентите се блокират в структурната мрежа на зеолита, а самите зеолитни материали са химически инертни и термично стабилни;
- постигане на екологични ползи: намаляване на депонираната пепел, съхранение на природни алуминосиликатни и зеолитни ресурси, разработване на икономически изгодни и ефективни адсорбенти и катализатори.

Механизмът на зеолитизация на въглищната пепел се състои в алкалното разтваряне на алуминосиликатните компоненти от пепелта, формирането на хидрогел от силициев и алуминиев хидроксид и кристализация на получения хидрогел върху неразтворими частици от пепелта, които изпълняват функцията на центрове на кристализация. Механизмът на зеолитизация на въглищна пепел е представен схематично на фиг. 1.

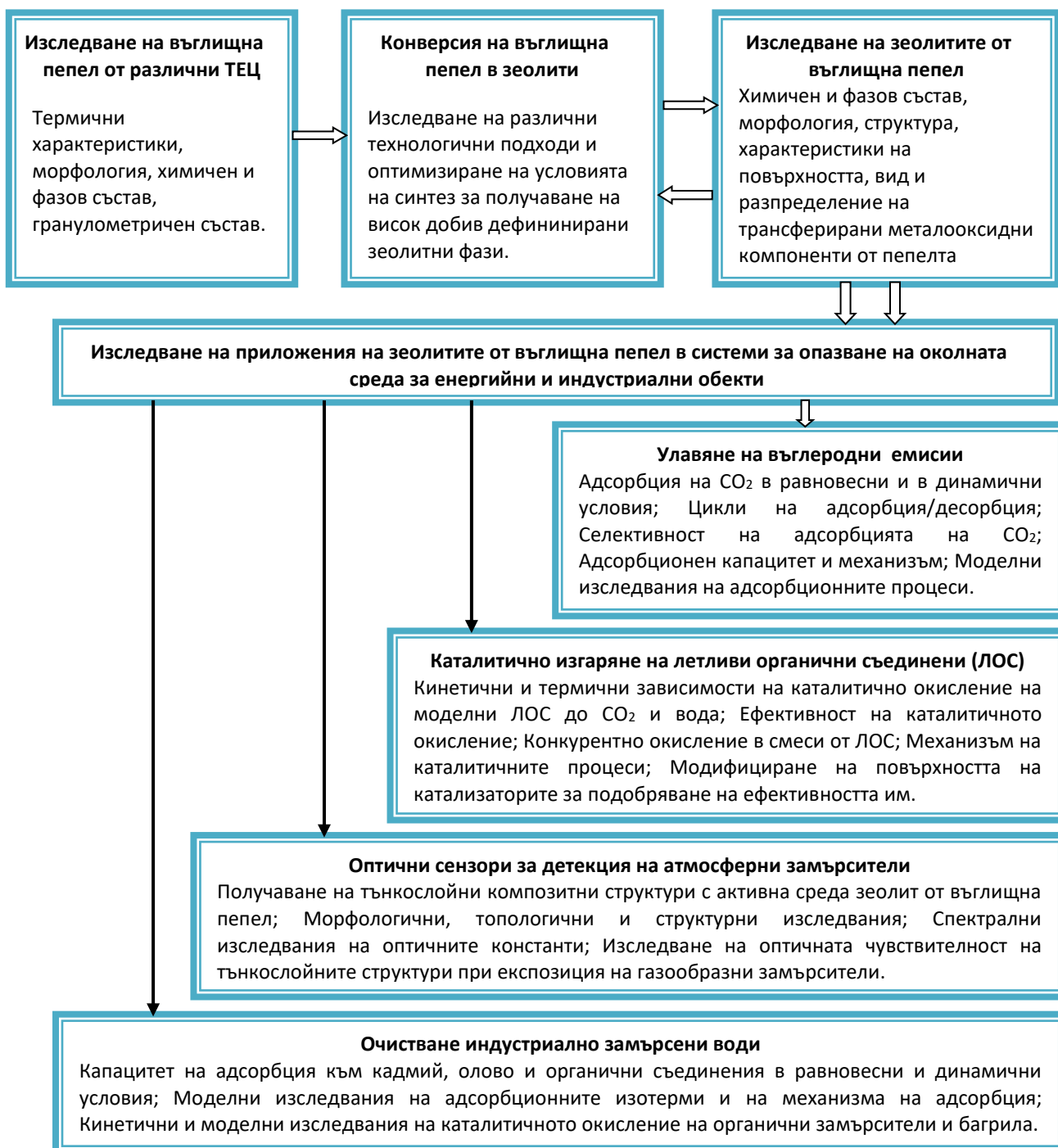


Фиг. 1. Механизъм на зеолитизация на въглищна пепел.

Целта на проведените изследвания е конверсия на пепелта в зеолит тип Na-X, аналог на рядък природен минерал фаужасит (FAU), но с широка индустриална употреба в сепарацията и очистването на газове и течности, както и като каталитичен носител, поради високата си специфична повърхност и голям диаметър на микропорите си (7.3

Å). Пространственото свързване на структурните единици (содалитни клетки), изграждащи зеолит X, формират т.нар. супер-клетка, позволяваща акумулиране в порите на зеолита на молекули в широк диапазон от диаметри. Най-висок адсорбционен потенциал към CO₂ е докладван за зеолит 13X, който е търговски прототип на FAU, получаван от чисти суровини.

Структурата на изследванията, обхванати от публикациите, равностойни на монографичен труд е представена графично на фиг. 2.



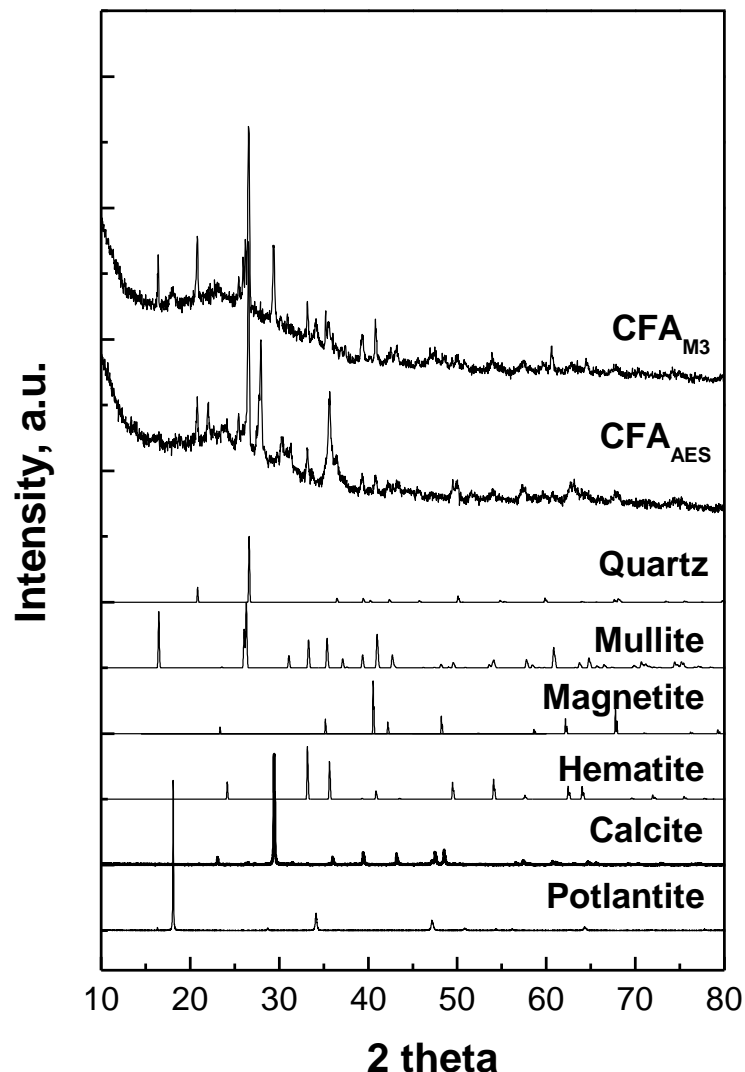
Фиг. 2. Структура на изследванията в публикациите, равностойни на монографичен труд.

1. Изследвания на въглищна пепел от различни ТЕЦ

Проведени са изследвания на въглищни пепели, добити като средни проби от електростатичните утайтели на четири големи горивни инсталации у нас ТЕЦ „Марица Изток 2”, ТЕЦ „Ей и Ес Гълъбово”, ТЕЦ „Контур Глобал”, ТЕЦ „Марица 3”-Димитровград, изгарящи въглища от Мини „Марица изток”, Мини „Маришки басейн” и въглищни смеси. Химичният състав е изследван чрез комбиниране на възможностите на класическия силикатен анализ, атомно-емисионната спектроскопия и енергийно дисперсионен рентгенов микроанализ (EDX) интегрален и на отделни пепелни частици. От гледна точка на оползотворяването на летящата пепел от изгарянето на въглища, според международния кристалографски стандарт ASTM C618, се дефинират два класа: клас С ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50 \text{ wt}\%$) и клас F ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70 \text{ wt}\%$), които различават високо-калциевите и ниско-калциевите въглищни пепели. Високо калциевата въглищна пепел се характеризира със самоциментираща способност и се прилага в производството на строителни материали.

В настоящето изследване е установено, че въглищните пепели от български лигнитни въглища по своя състав се класифицират като клас F в съответствие с международния стандарт ASTM C618, тъй като $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70 \text{ wt}\%$. Резултатите за химичния състав на пепелта от различни ТЕЦ показват сходен алуминосиликатен дял (над 70 wt %) и по-значителна разлика в съдържанието на CaO и железни оксиди (Fe_2O_3). Пепелта от ТЕЦ „Марица 3”-Димитровград съдържа повече CaO и по-малко желязо, докато пепелта от ТЕЦ „Ей и Ес Гълъбово”, е значително по-богата на железни оксиди и съдържа два пъти по-малко CaO. Съгласно стандарта CAN/CSA A3001-03, който внася по-прецизна класификация по отношение на съдържанието на CaO, пепелта от ТЕЦ „Марица 3”-Димитровград може да се категоризира със средно съдържание на калциев оксид и да се отнесе към междинния клас C1. При следващите изследвания е установено съществено влияние на съдържанието на калциеви и железни компоненти, трансферирани от изходната пепел в състава на зеолитите, върху адсорбциония им капацитет към CO_2 . Фазовият състав на проби пепел от различни ТЕЦ е изследван чрез рентгенова дифракция (XRD). Рентгеноструктурният анализ на пепелта от различни ТЕЦ показва смесена аморфно-кристална структура. За всички изследвани проби се установява присъствието на кристални фази като кварц (Quartz, $\alpha\text{-SiO}_2$), мулит (Mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), железноокисни кристални фази хематит (Hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетит (Magnetite, $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$). Специфики се установяват по отношение на калций-съдържащите кристални фази, като при някои от образците, калцият е включен в състава на алуминосиликатния минерал анортит (Anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (ТЕЦ „Ей и Ес Гълъбово”, ТЕЦ „Контур Глобал”), а при други – се регистрира във вид на гипс (Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (ТЕЦ „Марица Изток 2”) или като калцит (Calcite, CaCO_3) или вар (Calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) (ТЕЦ „Марица 3”-Димитровград). Рентгенови дифрактограми на въглищна пепел от ТЕЦ „Ей и Ес Гълъбово” и ТЕЦ „Марица 3”-Димитровград са представени на

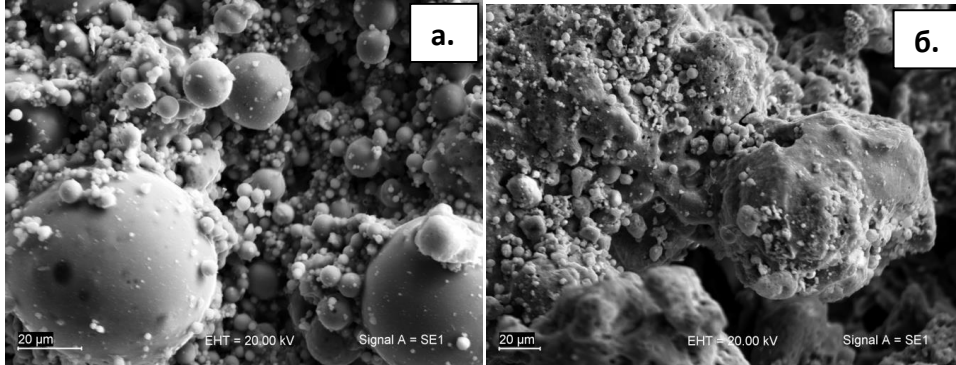
фиг. 3. , заедно с референтни рентгенограми на идентифицираните кристални фази в състава на пепелта.



Фиг. 3. XRD на въглищна пепел: CFA_{AES} (от ТЕЦ „Ей и Ес Гълъбово“), CFA_{M3} (ТЕЦ „Марица 3”-Димитровград)

В процеса на изследване на зеолитизацията на изходните пепели беше установено, че съществен параметър, влияещ върху степента на зеолитизация и добива на зеолит, е съотношението между аморфната и кристалната алуминосиликатна съставляваща на изходната суровина. Кристалните алуминосиликатни фази са алкално устойчиви и за да бъдат усвоени в зеолитизационния процес изискват двуетапна обработка на пепелта с предварителен високотемпературен етап на стапяне (двуетапен синтез), докато аморфните алуминосиликати се разтварят лесно в алкална среда. По тази причина беше изследвано съотношението аморфна/кристална съставляваща на въглищната пепел чрез деконволюция на експерименталните дифрактограми. Съотношението между аморфната и кристалната съставляващи варира от 0.8 до 2.25 в зависимост от спецификите на горивната инсталация.

Морфологията на частици въглищна (летяща) пепел е изследвана чрез сканираща електронна микроскопия (SEM). Частиците пепел са микроразмерни, с морфология зависеща от скоростта на охлаждане на пепелта и съдържанието на карбонати във въглищата. Типични SEM изображения на частици въглищна пепел са представени на фиг. 4.



Фиг. 4. Изображения, получени със сканиращ електронен микроскоп, на въглищна пепел от ТЕЦ „Марица 3”-Димитровград (а) и ТЕЦ „Ей и Ес Гълъбово” (б)

Резултати върху изследванията на химичния и фазовия състав на въглищните пепели са представени в:

Boycheva, S., Zgureva, D., Vassilev, V. Kinetic and thermodynamic studies on the thermal behaviour of fly ash from lignite coals (2013) Fuel, 108, pp. 639-646;

S. Boycheva, D. Zgureva, M. Václavíkov, Y. Kalvachev, H. Lazarova, M. Popova, Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation, Journal of Hazardous Materials 361 (2019) 374–382;

M. Popova, S. Boycheva, H. Lazarova, D. Zgureva, K. Lazar, A. Szegedi, VOC oxidation and CO₂ adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites, Catalysis Today 357 (2020) 518–525;

S. Boycheva, D. Zgureva, H. Lazarova, M. Popova, Comparative studies of carbon capture onto coal fly ash zeolites Na-X and Na-Ca-X, Chemosphere 271 (2021) 129505

Изследвани са кинетиката и термодинамичните характеристики на физични и физикохимични процеси, протичащи при термичната обработка на летяща пепел от лигнитни въглища, пробонабрана от електростатичните утайтели на най-голямата топлоелектрическа централа в Р. България ТЕЦ „Марица изток 2”. Изясняването на оптималните режими на термичната обработка е от съществено значение за разработване на ефективни технологии за оползотворяване на въглищната пепел. Изследването е проведено чрез диференциално-термичен анализ (DTA) при различни скорости на нагряване. Получените експериментални термограми се разделят условно на три термични зони: до 200 °C, 200–675 °C и 675–950 °C, където са регистрирани следните топлинни ефекти:

първа зона – ендотермичен ефект, дължащ се на десорбцията на влага и адсорбирани газообрани компоненти;

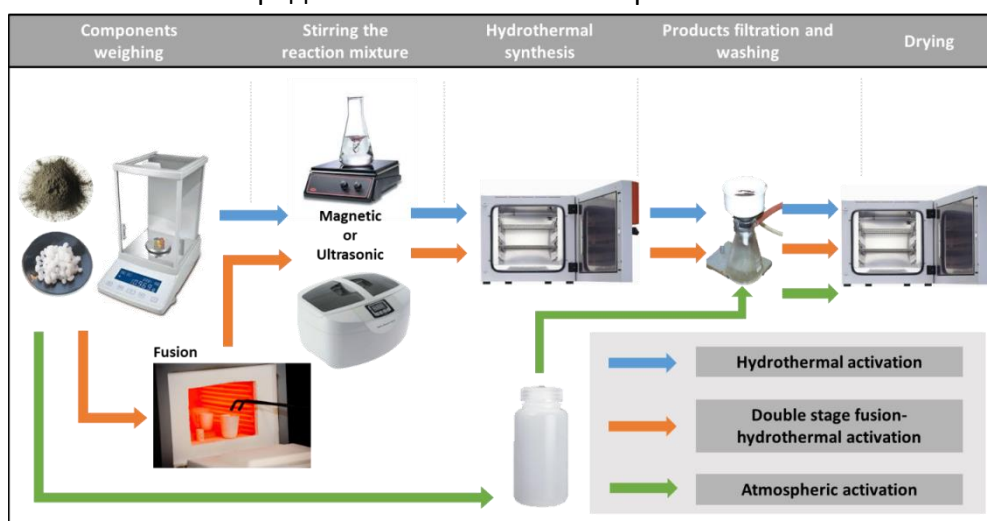
втора зона – два екзотермични ефекта, свързани с химичното окисление на магнетита в състав на пепелта;

трета зона – ендотермичен ефект, свързан с встъкляване на аморфните алуминосиликати от състава на пепелта. От получените кинетични зависимости е определена повърхностната и обемната активационна енергия на фазовия преход на магнетит-хематитната трансформация. По площта на измерените термични ефекти са изчислени енталпията ΔH и ентропията ΔS на регистрираните термични ефекти. Резултатите от проведеното изследване са публикувани в приложената публикация:

Boycheva, S., Zgureva, D., Vassilev, V. Kinetic and thermodynamic studies on the thermal behaviour of fly ash from lignite coals (2013) Fuel, 108, pp. 639-646

2. Конверсия на въглищна пепел в зеолити

Изследван е синтеза на зеолити от въглищни пепели от прахоулавящите устройства на най-големите въглищни ТЕЦ у нас, изгарящи местни лигнитни въглища: ТЕЦ „Марица Изток 2“, ТЕЦ „Ей и ЕС Гълъбово“, ТЕЦ „Контур Глобал Марица Изток 3“, ТЕЦ „Марица 3“, Димитровград чрез три лабораторни процедури: хидротермален синтез, двустъпален хидротермален синтез с предварително алкално стапяне и атмосферна кристализация. Приложени са две техники на хомогенизация на реакционните смеси: магнитна и ултразвукова хомогенизация. Лабораторните процедури на алкална конверсия на пепелта са представени схематично на фиг. 5.



Фиг. 5. Лабораторни процедури на синтез на зеолити от въглищна пепел.

Технологичната последователност и условията на алкална конверсия на въглищна пепел в зеолит е описана в:

Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, H., Lazarova, K., Popov, C., Babeva, T., Popova, M. Processing of high-grade zeolite nanocomposites from solid fuel combustion by-products as critical raw materials substitutes (2020) Manufacturing Review, 7, art. no. 22.

При всички лабораторни процедури, на аналитична везна се претеглят и смесват в определено съотношение алкален активатор и проби въглищна пепел. При класическата хидротермална активация, към получената реакционна смес се добавя фиксиран обем дестилирана вода, затваря се в реакционен съд, хомогенизира се чрез продължително магнитно разбъркване или ултразвук и се подлага на термично третиране при повишена температура и с определена продължителност. При двустъпалния синтез претеглените реакционни смеси от въглищна пепел и алкален активатор, се подлагат на алкално стапяне в никелови тигли при температура не по-ниска от 550 °С, осигурена от муфелна пещ. Така синтеруваните шихти се раздробяват и разреждат с вода, хомогенизират се и се подлагат на хидротермална активация в затворен съд. Прахообразният продукт се извежда чрез филтруване, промива се и се изсушава преди последващи изследвания. При атмосферната самокристализация се приготвят в тегловно съотношение смеси от въглищна пепел и воден разтвор на алкален активатор, които се хомогенизират и престояват при атмосферни условия продължителен период до постигане на зеолитизация.

Синтезът на зеолити от въглищна пепел се управлява чрез вариране на съотношението въглищна пепел/алкален активатор, вид на алкалния активатор, добавки от алкални соли, температура и продължителност на хидротермалната активация, температура на алкално стапяне, вид и продължителност на хомогенизацията.

Най-голям добив на зеолитна фаза, надхвърлящ 90 % спрямо алуминосиликатната компонента в изходната пепел, е постигнат чрез двустъпален синтез с предварително алкално стапяне на реакционната смес и последващ хидротермален синтез, с прилагане на ултразвукова хомогенизация на реакционната смес между двата етапа на синтез: **Popova, M., Boycheva, S., Lazarova, H., Zgureva, D., Lázár, K., Szegedi, Á., VOC oxidation and CO₂ adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites (2020) Catalysis Today, 357, pp. 518-525.**

Икономически най-изгодна и екологично съвместима е техниката на атмосферна кристализация без енергийни разходи, изследвана в: **Zgureva, D., Boycheva, S., Behunová, D., Václavíková, M. Smart- And Zero-Energy Utilization of Coal Ash from Thermal Power Plants in the Context of Circular Economy and Related to Soil Recovery (2020) Journal of Environmental Engineering (United States), 146 (8), art. no. 04020081.**

3. Изследване на зеолитите от въглищна пепел

Продуктите на алкална конверсия на пробите въглищна пепел са изследвани с редица инструментални техники: морфология – сканираща електронна микроскопия (SEM); структура – рентгенова дифракция (XRD), Фурие–трансформираща инфрачервена спектроскопия (FTIR); химичен състав – индуктивно-свързана плазма (ICP), атомна абсорбционна спектроскопия (AAS) и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS); термична стабилност – термогравиметрия и диференциално-термичен анализ; валентни състояния – Мьосбаерова спектроскопия и др. Зеолитните фази са

идентифицирани с помощта на достъпни бази данни с референтни дифрактограми на зеолити (International Zeolite Association (IZA)).

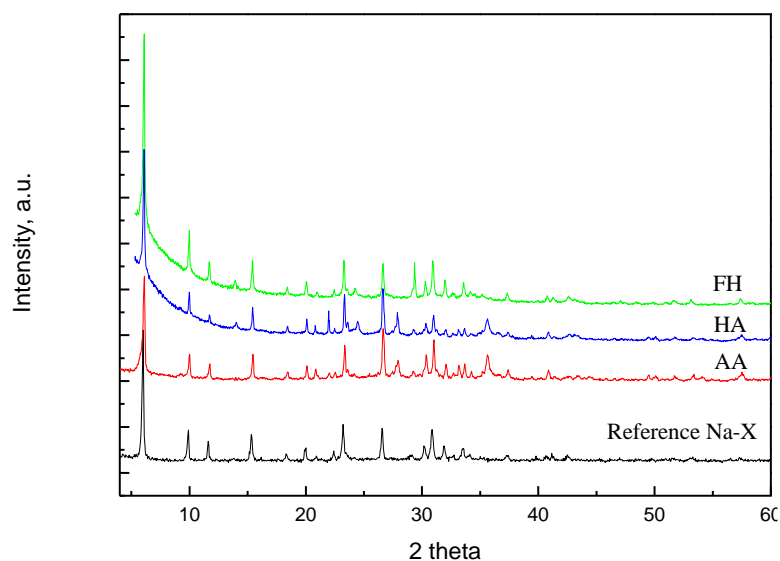
За установяване на вида на получената зеолитна фаза, продуктите на алкална конверсия на пепелта са изследвани чрез рентгенофазов анализ (XRD). Дифрактограми на зеолитираните въглищни пепели разкриват основните рефлексии на зеолитна фаза от типа Na-X. Структурните особености на зеолит Na-X са представени в **Boycheva, S., Zgureva, D., Barbov, B., Kalvachev, Y. Synthetic micro- and nanocrystalline zeolites for environmental protection systems (2015) Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, pp. 443-450.**

При продуктите, получени чрез хидротермална активация и атмосферна кристализация се запазват рефлексите на устойчивите кристални фази от изходната суровина - кварц и анортит, докато при зеолитите, получени чрез двуетапен синтез, върху експерименталните дифрактограми не се откриват пиковете на тези фази. Рефлексите на железooксидните фази (хематит, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и магнетит, $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) се проявяват при всички образци, независимо от метода им на получаване, но при тези, получени чрез двуетапен синтез преобладава $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поради високотемпературното окисление на $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ при етапа на алкално стапяне, което може да се проследи от публикациите: **Zgureva, D., Boycheva, S., Behunová, D., Václavíková, M. Smart- And Zero-Energy Utilization of Coal Ash from Thermal Power Plants in the Context of Circular Economy and Related to Soil Recovery (2020) Journal of Environmental Engineering (United States), 146 (8), art. no. 04020081.**

Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, H., Popova, M. Comparative studies of carbon capture onto coal fly ash zeolites Na-X and Na-Ca-X (2021) Chemosphere, 271, art. no. 129505.

Boycheva, S., Zgureva, D., Václavíková, M., Kalvachev, Y., Lazarova, H., Popova, M. Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation (2019) Journal of Hazardous Materials, 361, pp. 374-382. Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, K., Babeva, T., Popov, C., Lazarova, H., Popova, M. Progress in the utilization of coal fly ash by conversion to zeolites with green energy applications (2020) Materials, 13 (9), art. no. 2014 .

Типични рентгенови дифрактограми на зеолит Na-X от въглищна пепел и референтен зеолит X, получен от чисти суровини са представени на **фиг. 6.**



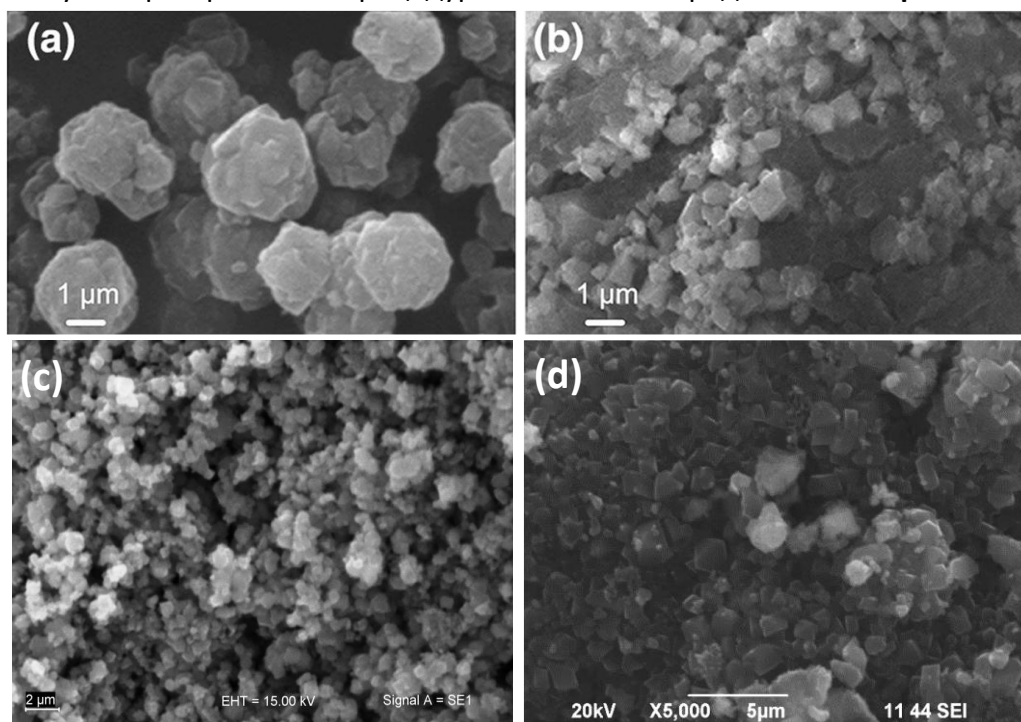
Фиг. 6. XRD на зеолит Na-X от въглищна пепел, получен чрез двустъпален синтез (FH), хидротермална активация (HA) и атмосферна кристализация (AA), както и на референтен зеолит FAU (Reference Na-X).

Проведени са морфологични изследвания чрез сканираща електронна микроскопия (SEM) анализ на зеолитите от въглищна пепел от различни ТЕЦ в съпоставка с референтен образец, получен от чисти изходни материали, като при зеолитите от типа Na-X се наблюдават типичните за фазата хексаоктаедрични кристалити, макар и с неправилна форма в сравнение с чистия зеолит. Размерът на кристалитите и степента им на агломерация зависят от приложената лабораторна схема на синтез и вида на хомогенизация на реакционните смеси. Зеолитните образци, синтезирани чрез атмосферна кристализация са съставени от агломерати, докато получените чрез хидротермален и двуетапен синтез се характеризират с дискретност на морфологията. Ултразвуковата хомогенизация води до получаването на нанокристални зеолити, докато магнитното разбъркване - до микрокристални структури. При зеолитите, получени чрез ултразвукова хомогенизация, се установява фина нанокристална морфология, която осигурява по-голяма външна повърхност на кристалитите, което от своя страна благоприятства адсорбцията и каталитичните приложения на тези материали. Резултати и SEM изображения са представени в: **Zgureva, D., Boycheva, S., Behunová, D., Václavíková, M. Smart- And Zero-Energy Utilization of Coal Ash from Thermal Power Plants in the Context of Circular Economy and Related to Soil Recovery (2020) Journal of Environmental Engineering (United States), 146 (8), art. no. 04020081;**

Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, H., Popova, M. Comparative studies of carbon capture onto coal fly ash zeolites Na-X and Na-Ca-X (2021) Chemosphere, 271, art. no. 129505;

Kalvachev Y., Zgureva D., Boycheva S., Barbov B., Petrova N., Synthesis of carbon dioxide adsorbents by zeolitization of fly ash (2016) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 124 (1), pp. 101 – 106 DOI: 10.1007/s10973-015-5148-1.

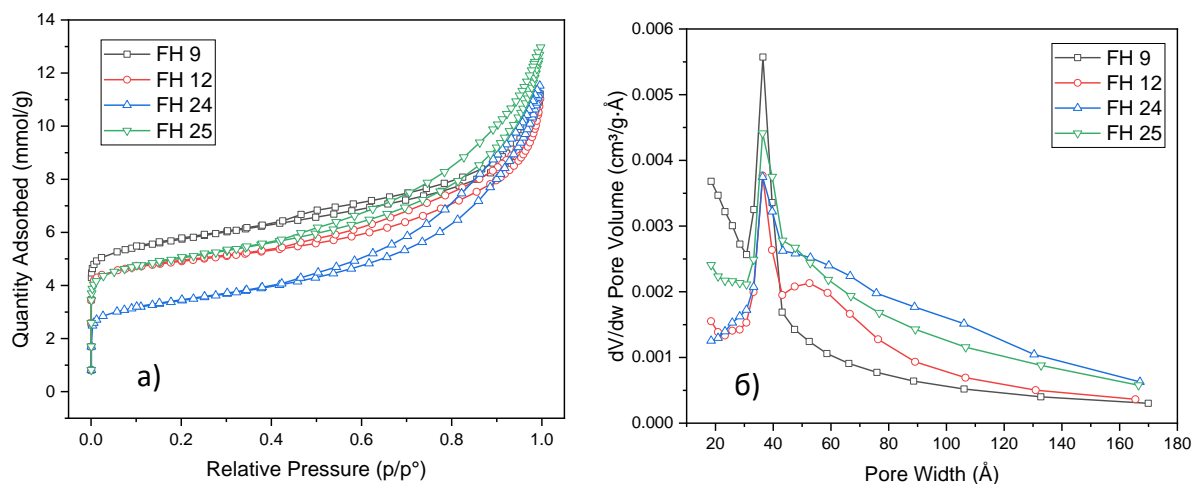
Типични SEM изображения на референтен зеолит FAU и зеолит Na-X от въглищна пепел, получен чрез различни процедури на синтез са представени на **фиг. 7**.



Фиг. 7. SEM изображения на референтен зеолит X (a), зеолити Na-X, получени чрез двустъпален синтез с магнитна (b) и ултразвукова хомогенизация (c) и атмосферна кристализация (d).

Повърхностните характеристики на зеолитите от въглищна пепел са ключови относно прилагането им като адсорбенти на CO₂ и катализатори на окислението на летливи органични замърсители. Изследванията са извършени с N₂-адсорбция/десорбция с обменен газов анализатор, съгласно стандарта ISO 9277:2010, като са построени изотерми на адсорбция/десорбция при криогенна температура. Към експерименталните изотерми са приложени стандартизирани модели на Brunauer-Emmett-Teller (BET), t-plot и Barrett-Joyner-Helenda (BJH) за изчисляване на специфична повърхност (SSA, m²/g), площ на микропорите (S_{micro}, m²/g), външна повърхност (S_{external}, m²/g), обем на микропорите (V_{micro}, cm³/g), обем на мезопорите (V_{meso}, cm³/g) и средна ширина на порите (Å). Типични експериментални изотерми на адсорбция/десорбция на зеолити от въглищна пепел са представени на **фиг. 8**.

Изотермите на всички зеолити от въглищна пепел се отнасят към тип IV според класификацията на IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1985), като описват хистерезисна област с H3 форма, типична за материали със смесена микро-мезопорозна текстура. BJH-функциите на разпределение на порите по размер показват най-голям дял пори с диаметър около 40 Å при всички зеолити. Образците с повишено съдържание на калций се характеризират с формиране на мезопори с по-голям диаметър (около 60 Å).



Фиг. 8. Типични изотерми на N_2 -адсорбция десорбция (а) и ВЈН-разпределение на порите по размер на зеолити (б), получени от въглищна пепел от ТЕЦ „Ей и ЕС Гълъбово“ (FH 9) и ТЕЦ „Марица 3“, Димитровград (FH 12, FH24, FH 25).

Оценката на степента на зеолитизация на изходната пепел в зеолитна фаза Na-X е направена като отношение на специфичната повърхност, определена за зеолит от въглищна пепел, спрямо специфичната повърхност на референтен FAU, синтезиран от чисти изходни суровини, измерени при едни и същи условия. Най-висока специфична повърхност близо $500 \text{ m}^2/\text{g}$ е постигната при продуктите на преработка на пепелта от ТЕЦ „Ей и ЕС Гълъбово“, поради най-високата аморфна алуминосиликатна компонента в състава на изходната пепел. Хомогенизирането на реакционните смеси с ултразвук вместо с магнитно разбъркване увеличава съотношението $S_{\text{extr}}/S_{\text{BET}}$ външна специфична повърхност към обща специфична повърхност, поради постигането на субмикронна гранулометрия на продукта, което благоприятства масообменните процеси. Резултати от изследване на характеристики на повърхността на зеолити от въглищна пепел са представени в публикации: **Boycheva, S., Zgureva, D., Václavíková, M., Kalvachev, Y., Lazarova, H., Popova, M. Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation (2019) Journal of Hazardous Materials, 361, pp. 374-382;**

Popova, M., Boycheva, S., Lazarova, H., Zgureva, D., Lázár, K., Szegedi, Á. VOC oxidation and CO_2 adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites (2020) Catalysis Today, 357, pp. 518-525;

Zgureva, D., Boycheva, S. Experimental and model investigations of CO_2 adsorption onto fly ash zeolite surface in dynamic conditions (2020) Sustainable Chemistry and Pharmacy, 15, art. no. 100222.

Макрокомпонентният химичен състав на зеолити от въглищна пепел е изследван чрез енергийно-дисперсионен рентгенов микроанализ (EDX) интегрален и на отделни частици, а елементният – чрез атомно-емисионна спектроскопия с индуктивно свързана плазма (ICP-AES). Увеличаването на специфичната повърхност и на добива на

зеолит Na-X са пряко свързани с повишаването на аморфното съдържание в изходната въглищна пепел, поради по-високата устойчивост на кристалните фази от състава на пепелта на алкално разтваряне в сравнение с аморфните компоненти. Подобна зависимост се установява и за дела на микропорите в синтезираните проби. Установява се, че химичният състав на изходната пепел не влияе върху вида на получената зеолитната фаза в диапазона на $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1.5 до 2.3. От всички изследвани суровини, при съизмерими условия на синтез се получава зеолитна фаза Na-X. Съдържанието на Si и Al в зеолитите от въглищна пепел е съизмеримо с това на референтния състав на зеолит FAU, но се установява дефицит на Na^+ -йони, за сметка на инкорпорирането на йони и оксидни частици на желязо и калций, както и на голяма гама от метални свръхмикрокомпоненти в структурната матрица на продуктите на преработката на пепелта за разлика от чистите синтетични зеолити. Изследвания върху състава на зеолити от въглищна пепел са публикувани в:

Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, H., Lazarova, K., Popov, C., Babeva, T., Popova, M. Processing of high-grade zeolite nanocomposites from solid fuel combustion by-products as critical raw materials substitutes (2020) Manufacturing Review, 7, art. no. 22;

Boycheva, S., Zgureva, D., Barbov, B., Kalvachev, Y. Synthetic micro- and nanocrystalline zeolites for environmental protection systems (2015) Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, pp. 443-450;

Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, K., Babeva, T., Popov, C., Lazarova, H., Popova, M. Progress in the utilization of coal fly ash by conversion to zeolites with green energy applications (2020) Materials, 13 (9), art. no. 2014.

Термичната стабилност на продуктите на алкална конверсия на въглищна пепел са от съществена важност за тяхната приложимост като адсорбенти на CO_2 , свързано с условията на термичната им регенерация, като катализатори за каталитично изгаряне (окисление) на летливи органични вещества, а също и при прилагането им като среди за термохимично съхранение на топлинна енергия. Термичните характеристики на зеолитите от въглищна пепел са изследвани чрез термогравиметричен (TG) и диференциално-термичен анализи (DTG). TG-DTG функциите на изследваните материали са типични за зеолити, като установените загуби на маса се дължат на дехидратацията на акумулирана влага на повърхността и в порите на материала. Процесът на загуба на маса е започва при около 30 °C и завършва при около 350 °C. В съпоставка с референтен FAU, получен от чисти суровини, при зеолитите от въглищна пепел термичните пикове се изместват към по-ниски температури, дължащо се на разликата в текстурните характеристики при двата материала – микропореста структура при FAU и смесена микро-мезопореста структура при продуктите на зеолитизация на въглищна пепел. Това е предимство на зеолитите от въглищна пепел спрямо тези от чисти суровини при циклите на зареждане на средите за термохимично съхранение на топлина, които ще протекат при по-ниски температури. Установена е термична стабилност на изследваните материали до над 700 °C.

Резултати от проведените изследвания са публикувани в: *Kalvachev Y., Zgureva D., Boycheva S., Barbov B., Petrova N., Synthesis of carbon dioxide adsorbents by zeolitization of fly ash (2016) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 124 (1), pp. 101 – 106, DOI: 10.1007/s10973-015-5148-1.*

4. Улавяне на въглеродни емисии

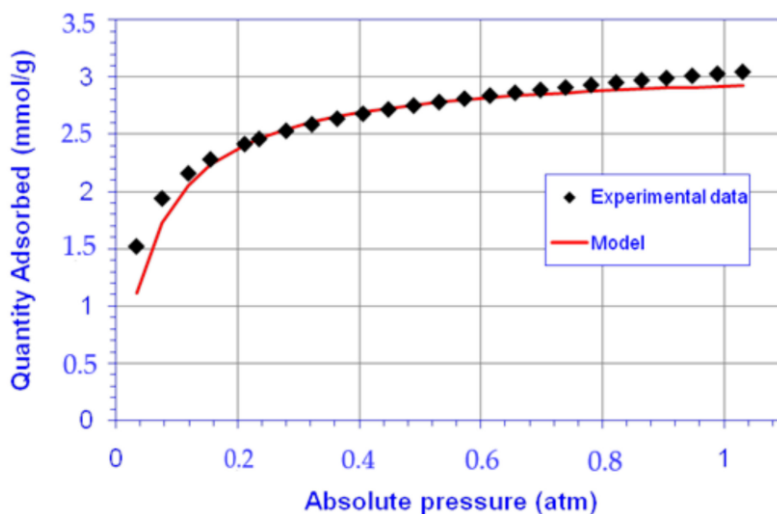
При изследването на приложимостта на зеолити от въглищна пепел за улавяне на CO₂, от съществено значение са техните повърхностни характеристики, тъй като динамиката и капацитетът на процесите на адсорбция силно зависят от контактната повърхност газ/твърдо вещество. Поради категоризацията на суровата въглищна пепел в зависимост от съдържанието на CaO, е важно изучаването на влиянието на повишеното съдържание на CaO върху адсорбционна способност и механизма на адсорбция на CO₂ (физична адсорбция или хемисорбция), селективността и условията за термична регенерация на адсорбените от въглищна пепел. Повишеното съдържание на Ca-йони в зеолитната матрица подобрява адсорбционната способност към CO₂, поради допълнителното електростатично задържане на молекулите на CO₂ от калциевите йони и засилването на киселинно-алкалните взаимодействия. Съдържанието на железни оксиди е също от съществено значение при прилагането на тези материали като адсорбенти на CO₂. В тази връзка са проведени сравнителни изследвания върху повърхностните характеристики и потенциала за улавяне на CO₂ на зеолитни образци с висока специфична повърхност и с различно съдържание на калций и желязо.

Изследване на равновесна адсорбция на CO₂ върху зеолити от въглищна пепел при налягания близи до атмосферното

Капацитетът на адсорбция на зеолити от въглищна пепел с различно съдържание на калций към CO₂ е изследван в равновесни и динамични условия. Равновесната адсорбция е изследвана в системата Tristar II 3020, Micromeritics, с работен газ чист CO₂ при 0 °C. Построени са изотерми на адсорбция във функция от равновесното адсорбирано количество CO₂ и относителното налягане $p/p_0=0.001-0.030$, където p_0 е налягането на насищане на CO₂ при 0 °C. Изотермите на адсорбцията са построени чрез измервания в 25 експериментални точки и са математически описани чрез прилагане на модела на Langmuir, валиден за еднослойна адсорбция на газови молекули върху локализиран адсорбционни центрове, равномерно разпределени върху твърдата повърхност. Установява се прогресивна адсорбция на CO₂ с нарастване на налягането до 105 kPa. Улавянето на CO₂ протича ускорено при ниски стойности на налягането, свързано със запълване на микропорите в зеолитите, последвано от продължителна адсорбция в мезопорите при по-високо налягане. Моделните изотерми описват експерименталните с висок коефициент на корелация ($R^2>0,99$) което показва хомогенно разпределение на центровете за адсорбция в зеолитите от въглищна пепел.

Най-висока стойност на равновесната адсорбционна способност към CO₂ при 104 kPa е измерена при образци, синтезирани чрез двустъпален синтез от среднокалциева пепел от ТЕЦ „Марица 3”-Димитровград, последвани от тези, получени от пепел с ниско съдържание на калций от ТЕЦ „Ей и Ес Гълъбово”. Равновесният адсорбционен

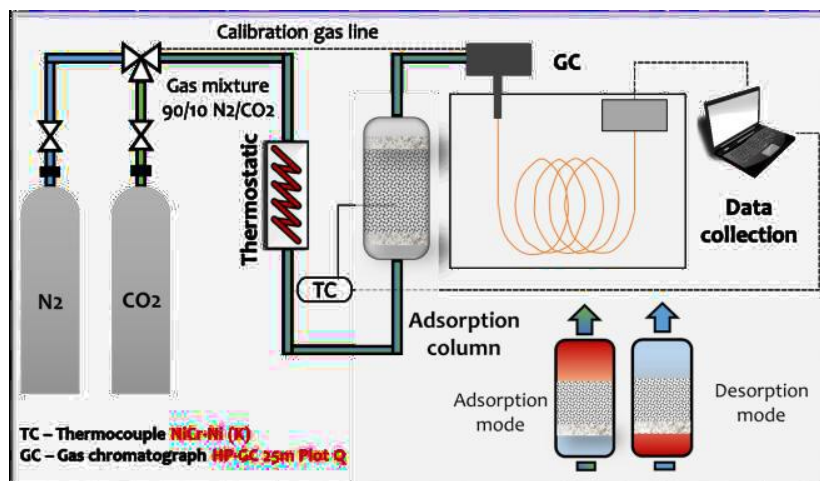
капацитет на CO₂ достига 3.205 mmol/g зеолит (141 mg/g), надхвърлящ измерения при референтен зеолит FAU. На фиг. 9 са представени експериментална и моделна изотерми на адсорбцията на CO₂ от зеолит от въглищна пепел.



Фиг. 9. Експериментална и моделна изотерма на Langmuir на адсорбцията на CO₂ от зеолит от въглищна пепел.

Експериментални изследвания на адсорбция/десорбция на CO₂ в динамични условия върху зеолити от въглищна пепел.

Проведени са изследвания на адсорбцията на CO₂ върху зеолити от въглищна пепел в динамични условия. Експерименталната установка е представена на фиг. 10.

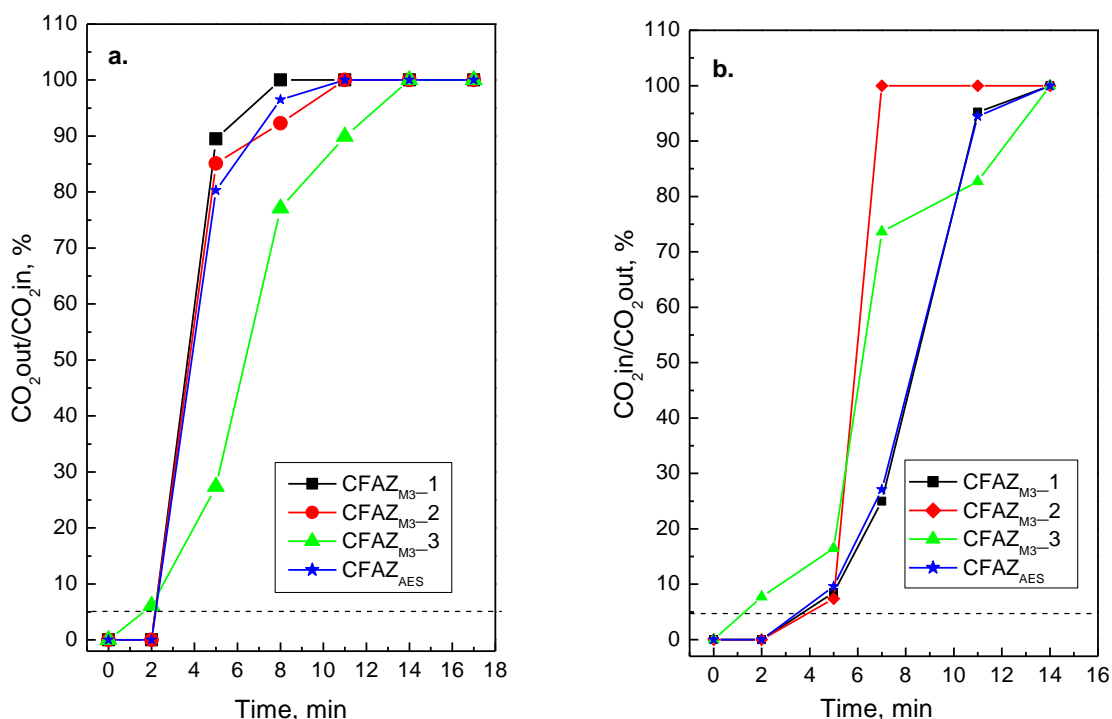


Фиг. 10. Система за лабораторно изследване на динамичната адсорбция на CO₂ от зеолити от въглищна пепел.

Към зеолитните образци е пропускана газова смес CO₂/N₂, съдържаща 3 vol.% CO₂ при скорост на потока 30 ml min⁻¹. Изходящият газов поток е анализиран on-line чрез газов

хроматогаф GC TCD. Построени са криви на динамична адсорбция на CO_2 върху изследваните зеолити от въглищна пепел

Афинитетът към поглъщане на влага е основният технологичен недостатък при прилагането на зеолитите като адсорбенти, свързан с повишените енергийни нужди за процеса на предварително сушене. Водните пари са основен компонент на димните газове, който се получава при окисляването на водорода и въглеводородите или се отделя от съдържанието на влага в горивата. Зеолитите имат силен афинитет да задържат полярни водни молекули, които запълват порите в тяхната структурна мрежа при атмосферни условия. Когато се изследват зеолитите като адсорбенти за улавяне на въглероден диоксид, от особено значение е да се изясни конкурентната адсорбция в системата $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Докладваните напоследък проучвания обаче показват, че съдържанието на влага в газови потоци до 20 vol. % не възпрепятства, а подобрява улавянето на CO_2 от зеолити. Поведени са и експерименти за селективността на адсорбция на CO_2 при съдържание на водни пари в газовия поток от 3 vol % CO_2 и допълнителни 1 ml min^{-1} водна пара при общ дебит 30 ml min^{-1} . Настоящите изследвания също потвърждават, че равни обемни съотношения на вода и въглероден диоксид в третирания газ не нарушават адсорбцията на CO_2 върху зеолитите от въглищна пепел. На фиг. 11. са представени криви на динамична адсорбция на зеолити от въглищна пепел към чист CO_2 и в смес $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$.



Фиг. 11. Експериментални криви на адсорбция на CO_2 върху зеолити от въглищна пепел в поток на чист CO_2 (a) и конкурентна адсорбция в системата $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (b).

Най-високата адсорбционна способност към CO₂ в динамични условия е измерена отново при zeолити от среднокалциева пепел от ТЕЦ „Марица 3”-Димитровград, последвани от тези, получени от пепел с ниско съдържание на калций от ТЕЦ „Ей и Ес Гълъбово“. Този резултат се обяснява със способността на Ca²⁺-йони да адсорбират големи количества CO₂ в сравнение с Na⁺-йони, което провокира задълбоченото изучаване на механизма на улавяне на CO₂ при zeолити Na-X и Na-Ca-X. Резултатите от изследването на конкурентната адсорбция на CO₂ от zeолити от въглищна пепел в присъствието на H₂O разкриват, че въпреки силния афинитет на zeолитите към молекулите на водата, наличието на влага в газовия поток не влошава значително приоритетната адсорбция на CO₂. Установява се промяна във формата на адсорбционния фронт, но времената, за които се регистрират 5 vol% и 100 vol % CO₂ в изходящия поток са съизмерими в поток от CO₂ и в поток CO₂/H₂O.

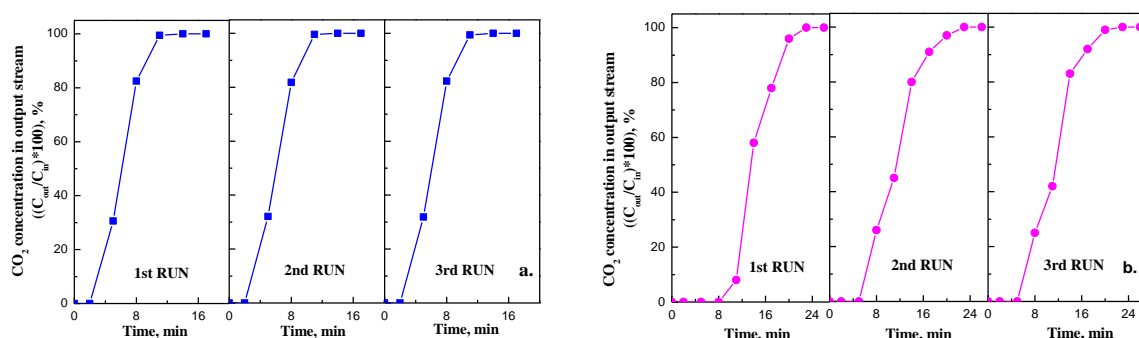
Изследванията върху адсорбцията на CO₂ в равновесни и динамични условия е публикувана в: *Kalvachev Y., Zgureva D., Boycheva S., Barbov B., Petrova N. Synthesis of carbon dioxide adsorbents by zeolitization of fly ash (2016) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 124 (1), pp. 101 – 106; DOI: 10.1007/s10973-015-5148-1;*

Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, H., Popova, M. Comparative studies of carbon capture onto coal fly ash zeolites Na-X and Na-Ca-X (2021) Chemosphere, 271, art. no. 129505;

Popova, M., Boycheva, S., Lazarova, H., Zgureva, D., Lázár, K., Szegedi, Á. VOC oxidation and CO₂ adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites (2020) Catalysis Today, 357, pp. 518-525.

За изясняване на механизма на адсорбция на CO₂ от zeолити с различно съдържание на Ca са проведени измервания на динамичната адсорбция в цикли на адсорбция/десорбция върху образци, синтезирани чрез двустъпален синтез с ултразвукова хомогенизация на реакционните смеси от въглищна летяща пепел с ниско (4,45 wt. %) и средно (9,36 wt. %) съдържание на CaO. След три цикъла на регенерация не са открити промени в динамиката на адсорбция при Na-X. Капацитетът на адсорбция остава постоянен след всички цикли на регенерация на zeолит от въглищна пепел с ниско съдържание на калций, което показва механизъм на физисорбция, тъй като пълното възстановяване на адсорбента се постига при ниски температури (80 °C). При zeолита със по-високо съдържание на калций, означен като Na-Ca-X е установено намаляване на времето за достигане на насищане на адсорбента след първия цикъл на регенерация. В следващите цикли на адсорбция не се установява стесняване на адсорбционната зона. Адсорбционният капацитет на Na-Ca-X намалява след първата регенерация и след това поддържа постоянна стойност, надвишаваща тази на Na-X. Тази тенденция на динамичните криви показва смесен механизъм на адсорбция в присъствието на калций. Някои реактивни частици CaO или Ca(OH)₂ се прехвърлят в zeолитите от пепелта от въглища и участват в процеса на хемисорбция на CO₂, като

образуват карбонати, които не участват в последващи цикли на адсорбция при регенерация при ниски температури. На фиг. 12. са представени динамични криви в цикли на адсорбция/десорбция на CO₂ на адсорбенти от въглищна пепел.



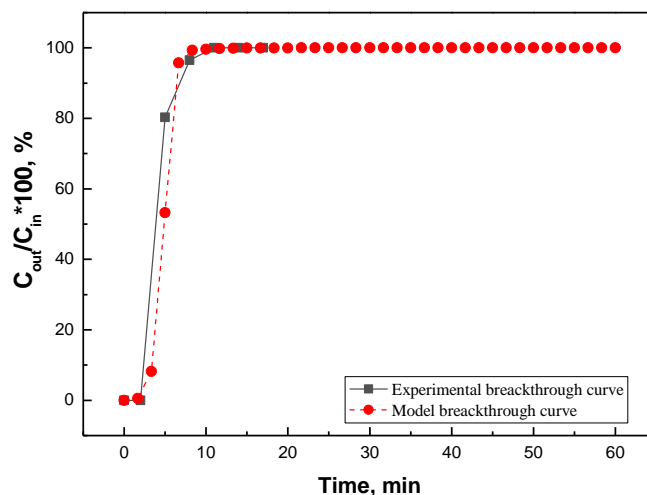
Фиг. 12. Динамични криви в цикли на адсорбция/десорбция на CO₂ от зеолити от нискокалциева пепел (а) и от пепел с умерено съдържание на CaO (b).

При задълбоченото изследване на механизма на адсорбция на CO₂ от Na-X и Na-Ca-X, проведено чрез *In-situ* инфрачервена спектроскопия с преобразуване на Фурие е установено, че една от ролите на калция е да увеличава броя на достъпни Na⁺ катиони в зеолитите, където могат да се адсорбират едновременно две CO или CO₂ молекули. Изследването е публикувано в: **Boycheva, S., Chakarova, K., Mihaylov, M., Hadjiivanov, K., Popova, M., Effect of calcium on enhanced carbon capture potential of coal fly ash zeolites. Part II: a study on the adsorption mechanisms (2022) Environmental Science: Processes and Impacts, 24 (10), pp. 1934-1944.**

Моделни изследвания на процесите на адсорбция/десорбция на въглероден диоксид в динамични условия върху зеолити от въглищна пепел

При описанието и симулирането на адсорбционни процеси в системата твърдо тяло-газ, най-широко приложение намира моделът, основаващ се на хипотезата на линейна движеща сила LDF (Linear Driving Force). Основно допускане в LDF модела е настъпването на мигновено термодинамично равновесие на граничната повърхност газ-твърдо вещество. Към модела се прилага теорията на линеен движещ потенциал за описание на масообмена. Проведени са симулационни изследвания на процесите на адсорбция на CO₂ от зеолити, синтезирани от въглищни пепели, като е валидиран цифров модел в симулационна среда ProSim DAC по експерименталните резултати от изследванията на физични и термодинамични параметри на процеса на адсорбция в динамични условия. За моделно описание на равновесните абсорбционни изотерми е заложен моделът на Langmuir, отнасящ се за монослойна адсорбция при хомогенно разпределение на адсорбционните центрове върху повърхността на адсорбента. Корелацията на експерименталните изотерми и моделната изотерма на Langmuir е изследвана чрез параметризация на експериментални равновесни изотерми. Като модел на описание на динамиката на адсорбционния процес е зададен модел на линейната движеща сила (Linear Drive Force Model, LDF). Установява се добра

корелация между моделната и експерименталната динамични характеристики, което показва, че моделите на Langmuir за статична и LDF за динамична адсорбция описват достоверно адсорбционна колона с адсорбент зеолит от въглищна пепел и могат да се прилагат за мащабиране на адсорбционната колона от лабораторна до пилотна система. На фиг. 13 са представени експериментална и моделна криви на динамична адсорбция на CO₂ за зеолит от въглищна пепел.



Фиг. 13. Експериментална и моделна криви на адсорбция на CO₂ от зеолит от въглищна пепел.

Резултатите от моделните изследвания са публикувани в:

Zgureva, D., Boycheva, S., *Experimental and model investigations of CO₂ adsorption onto fly ash zeolite surface in dynamic conditions (2020) Sustainable Chemistry and Pharmacy, 15, art. no. 100222.*

Boycheva, S., Marinov, I., Zgureva-Filipova, D., *Studies on the CO₂ capture by coal fly ash zeolites: Process design and simulation (2021) Energies, 14 (24), art. no. 8279.*

Моделни изследвания на пилотната инсталация за улавяне на въглеродни емисии

След валидиране на цифровия модел са проведени симулационни пресмятания в среда на специализиран софтуер ProSim DAC на адсорбционна колона на пилотна инсталация за улавяне на въглеродни емисии с прилагане на зеолити от въглищна пепел. Симулационните пресмятания са проведени при вариращо отношение диаметър D/дължина L на адсорбционната колона и при две различни работни налягания. Изследвани са четири варианта на пилотна адсорбционна колона. Изчисленията са проведени за 1000 m³/h димен газ, съдържащ N₂ и CO₂ в обемно съотношение 90/10 vol%/vol%. Температурата на адсорбата се поддържа постоянна от 24 °C във всички симулационни експерименти. Получените резултати показват влияние на съотношението D/L на адсорбционната колона при еднаква маса на адсорбента върху адсорбираното количество CO₂. Това показва, че за практически приложения оптимизирането на този параметър е задължително.

Резултатите върху моделни изследвания на пилотна инсталация за улавяне на въглеродни емисии са публикувани в: *Boycheva, S., Marinov, I., Zgureva-Filipova, D., Studies on the CO₂ capture by coal fly ash zeolites: Process design and simulation (2021) Energies, 14 (24), art. no. 8279.*

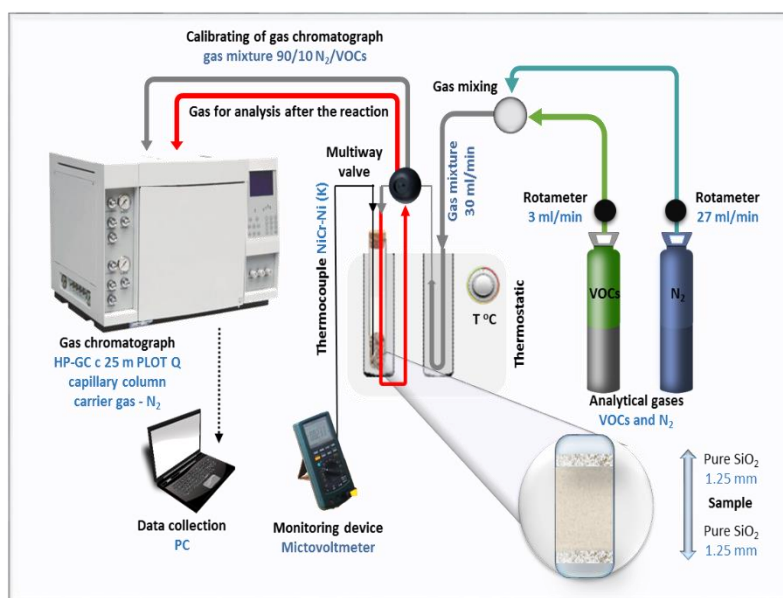
5. Каталитично изгаряне на летливи органични съединени (ЛОС)

Летливите органични съединения са сред основните замърсители на въздуха, поради тяхното вредно въздействие върху човешкото здраве при повишени концентрации и техния принос към глобалното затопляне, действайки като прекурсори за фотохимичното генериране на парникови газове и смог в атмосферата. ЛОС се отделят в околната среда от различни промишлени и природни процеси. Основните промишлени източници на ЛОС са органичната и фармацевтичната промишлености, преработката на петролни продукти, изгарянето или пиролизата на въглища, биомаса, биогорива и отпадъци, автомобилни двигатели и др. Контролът на емисиите на ЛОС чрез термично окисление е една от най-достъпните технологии, приложими към източници на организирани газови потоци от горивни и промишлени инсталации. Избягването на изпускането на ЛОС в атмосферата чрез термичното им окисление е предпочитана технология, поради нейната гъвкавост спрямо всички ЛОС, които обикновено се отделят като смес, висока ефективност, достигаща 99 % и приложимост в широк диапазон от концентрации. Основният недостатък на контролирането на ЛОС чрез термичното им разрушаване са високите температури за пълното им окисление над 900 °C, което води до високи енергийни разходи за процеса. За да се намали температурата на окислението на ЛОС под 500 °C, за практически цели се прилагат катализатори, най-ефективни от които, но с висока себестойност, са благородните метали (Pt, Pd, Rh, Au). Разрушаването на ЛОС чрез термичното им окисление върху катализатори се счита за каталитично изгаряне.

Задълбочените изследвания върху характеристиките на зеолити от въглищна пепел, показаха благоприятни предпоставки за очаквана висока каталитична активност и провокираха изследванията в тази насока в търсенето на по-икономическа изгодна алтернатива на катализатори.

Каталитичната активност на зеолитите от въглищна пепел се обуславя от благоприятните стойности на специфичната им повърхност, смесената микро-мезопорьозност и равномерното разпределение на метални оксиди (Fe₂O₃, Fe₃O₄, MgO, MnO, TiO₂) и метали (W, V, Co, Cu), пренесени от суровата въглищна пепел, които действат като центрове за активно окисление. Зеолитите, получени от въглищна пепел от ТЕЦ, притежават висока каталитична активност за пълното окисление на ЛОС в пряка взаимовръзка със специфичните им повърхностни и текстурни характеристики и състава им. Видът и разпределението на железooksидните фази са ключови фактори, които са изследвани задълбочено при зеолити, получени чрез различни техники, чрез комбинация от съвременни инструментални техники Мьосбауерова спектроскопия, UV Vis спектроскопия и темепратурно-програмирана редукция (TPR). Изследвана е и възможността за повишаване на каталитичната активност на зеолити от въглищна пепел чрез прилагане на следсинтезна модификация на повърхността им чрез

допълнително импрегниране с метални оксиди (Cu_2O , Co_3O_4). Каталитичните изследвания върху окислението на толуен са проведени при атмосферно налягане в реактор с неподвижен слой с носещ газ въздух (30 ml/min) в система за каталитични изследвания, представена на фиг. 14. On-line анализът на реакционните продукти е извършен с газов хроматограф, като на изход в газовата смес единственият регистриран въглерод-съдържащ продукт е CO_2 .



Фиг. 14. Лабораторна система за изследване на каталитичната активност на зеолитите от въглищна пепел.

Каталитичната активност е изследвана във функция от температурата и времето. Активните каталитични центрове, които се формират в зеолитите от въглищна пепел, се дължат на наличието на 14,73 wt% Fe_2O_3 в по-ниско силициевеи и на 12,99 wt% Fe_2O_3 във по-високосилициевеи пепели. Частиците от железен оксид са диспергирани фино в резултат на прилагането на ултразвукова хомогенизация при синтеза и не се откриват като сепарирани фази на рентгенограмите на зеолитните продукти. Каталитичните изследвания са проведени върху пълното окисление на толуен, като моделно съединение. Изходната леляща пепел се характеризира с незначителна каталитична активност, докато трансформацията ѝ в зеолити подобрява многократно каталитичните отнасяния на получените материали. Катализаторите от въглищна пепел, получени чрез ултразвукова хомогенизация, показват по-висока каталитична активност към пълното окисление на толуен над 75 % при 490 °C в сравнение със зеолитите, синтезирани с магнитна обработка, поради по-финото разпределение на $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -активните центрове в зеолитната матрица. Следсинтезната модификация, чрез допълнително импрегниране с метални оксиди значително подобрява каталитичната активност на зеолитите, поради образуването на допълнителни каталитични центрове. Модифицираните с мед и кобалт зеолити от въглищна пепел проявяват ефективност към окислението на толуен над 90 % при 400 °C. Катализаторите от въглищна пепел

показват стабилност в каталитичното си поведение при изследването им в поредица от каталитични цикли. Изследвано е каталитичното им поведение (конкурентна катализа) в смеси от летливи органични съединения.

Комбинацията от каталитична активност за окисление на ЛОС до CO₂ и H₂O и адсорбционната способност към CO₂ на zeолитите от въглищна пепел е предпоставка за разработването на бифункционални каталитично-адсорбционни системи.

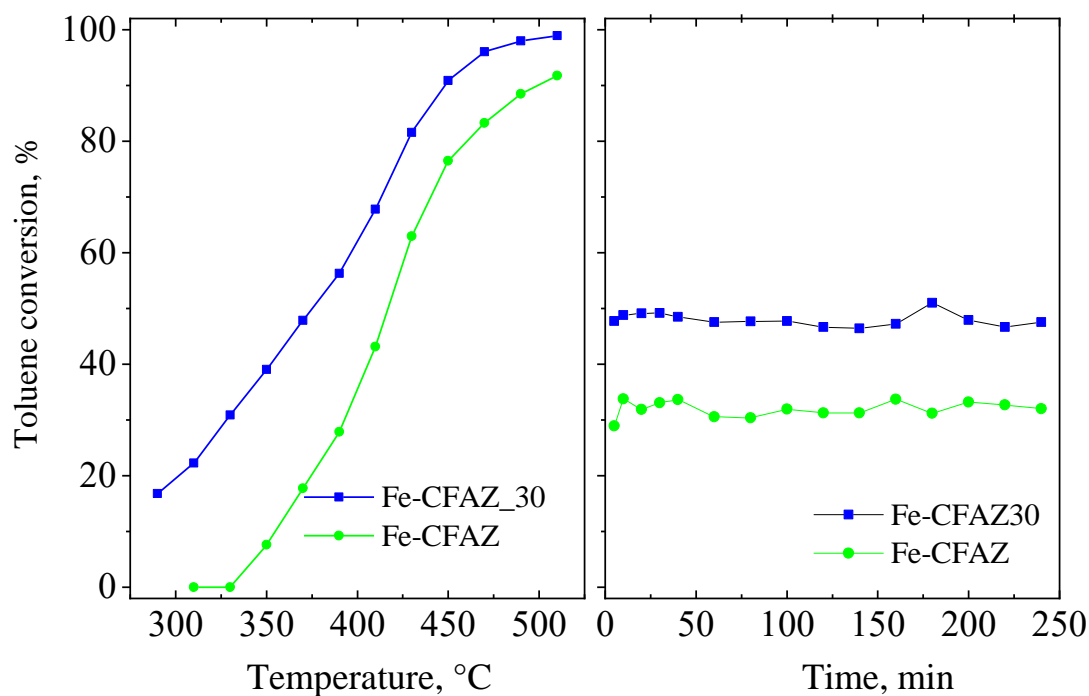
Резултатите от тези изследвания са публикувани в:

Boycheva, S., Zgureva, D., Václavíková, M., Kalvachev, Y., Lazarova, H., Popova, M. Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation (2019) Journal of Hazardous Materials, 361, pp. 374-382.

Popova, M., Boycheva, S., Lazarova, H., Zgureva, D., Lázár, K., Szegedi, Á., VOC oxidation and CO₂ adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites (2020) Catalysis Today, 357, pp. 518-525.

Поради установеният благоприятен ефект на повишеното съдържание на железнооксидни фази върху каталитичната активност на zeолитите от въглищна пепел, са получени катализатори чрез алкална конверсия на железен сепарат от въглищна пепел, добит като средна проба от хидрозолатите на електростатичните утаители в ТЕЦ „Ей и Ес Гълъбово“. Подобни високожелезни сепарати могат да бъдат получени чрез магнитна сепарация на въглищна пепел. Съдържанието на Fe-компоненти в сепарата е изследвано чрез оптична емисионна спектроскопия в индуктивно свързана плазма (OES-ICP). Елементният му състав е изследван с рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS).

Катализаторите от високожелезен сепарат от въглищна пепел се характеризират с ниска специфична повърхност от 257 m²/g, но с висок трансфер на желязо-съдържащи компоненти от изходната суровина от близо 40 wt %. Катализаторите, получени от железен сепарат, са модифицирани допълнително с плазмена обработка в радиочестотен плазмен генератор Oxford Plasmalab с честота 13.56 MHz в плазма на CHF₃ за подобряване на каталитичната им активност. Плазмената обработка влошава повърхностните характеристики на zeолитите, но ецвайки повърхността им, осигурява достъпност на каталитичните центрове, отваряйки порите по повърхността на материала, с което повишава каталитичната активност. Установено е, че плазмено модифицираният обогатен с желязо zeолит проявява силна каталитична активност за окисление на ЛОС, достигайки степен на преобразуване от 98 % при 500 °C и висок динамичен капацитет за улавяне на въглероден диоксид от 3,8 mmol/g. За сравнение, комерсиалните каталитични системи, базирани на благородни метали и някои оксиди на преходните метали достигат такава каталитична активност при 700 °C. На фиг. 15. са представени температурните и кинетичните зависимости на каталитичната активност на катализатор, получен от железнооксиден сепарат на въглищна пепел преди и след плазмена обработка.



Фиг. 15. Температурна и кинетични зависимости на активността на катализатор, получен от железоксиден сепарат на въглищна пепел: немодифициран катализатор (Fe-CFAZ) и плазмено-модифициран катализатор (Fe-CFAZ_30).

Резултатите от изследването на катализатори от високожелезен сепарат на въглищна пепел са публикувани в: **Boycheva, S., Szegedi, Á., Lázár, K., Popov, C., Popova, M., Advanced high-iron coal fly ash zeolites for low-carbon emission catalytic combustion of VOCs (2023) Catalysis Today, 418, art. no. 114109.**

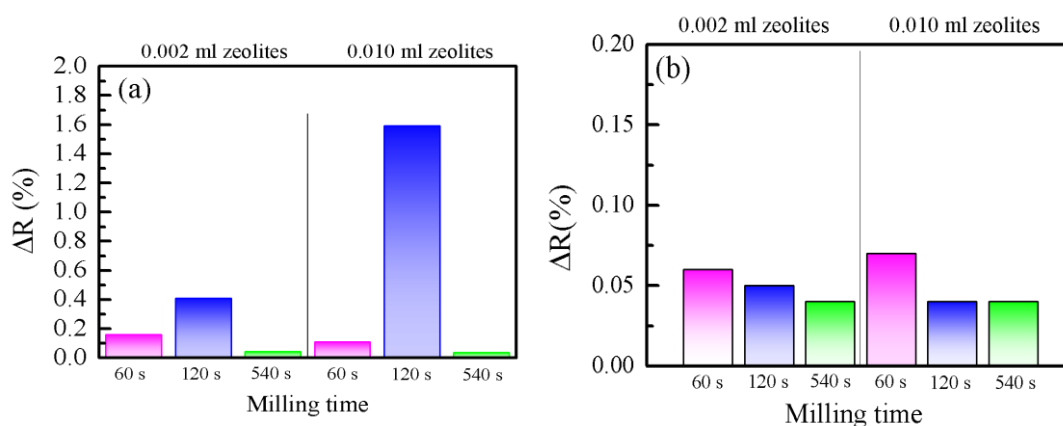
6. Оптични сензори за детекция на атмосферни замърсители

За разработването на среди за оптични сензори е необходимо зеолитите от въглищна пепел да бъдат получени в тънкослоен вид. Зеолитите са подходящ носител за интегрирането им с оптично-активни среди, поради подходящите си характеристики на повърхността и силна порьозност, позволяваща акумулирането на молекули от газова фаза. Зеолитите от въглищна пепел са своеобразни самоорганизираните комплексни системи от зеолитен носител с разпределени активни центрове от метални оксиди, което е предпоставка за тяхната оптична активност. Получаването на зеолити от въглищна пепел в тънкослоен вид е абсолютна новост в представените изследвания. Получени са композитни тънки слоеве $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na-X}$ върху подложки от силиций чрез апарат за спиново нанасяне на покрития от суспензии на зеолит от въглищна пепел в ниобиев зол. Експериментите са описани в **Lazarova, K., Boycheva, S., Vasileva, M., Zgureva-Filipova, D., Georgieva, B., Babeva, T. Acetone-sensitive thin films comprising coal fly ash Na-X zeolites and Sol-Gel Nb_2O_5 matrix (2021) Nanomaterials, 11 (9), art. no. 2399.**

Въпреки нанокристалната морфология на получените чрез ултразвукова хомогенизация и двустъпален синтез зеолити, допълнителното смилане за намаляване

размера на кристалитите е от съществена важност при оптичните материали за намаляване на ефекта на оптично разсейване. Прахообразните образци зеолити Na-X, получени чрез атмосферна кристализация и двустъпален синтез, са подложени предварително на мокро смилане в топкова мелница, като са проведени изследвания при различни времена на смилане за изясняване на въздействието на ефекта на смилане върху оптичните характеристики на материалите и върху стабилността на зеолитната фаза. Изходният зеолит преди смилането се характеризира с размер на частиците около 1 μm , който не осигурява добро оптично качество на композитните тънки слоеве, като размера на частиците след смилането е намален до 617 nm, с което се постига по-добри оптични показатели. Промяната в размера на частиците на зеолит Na-X след смилането е изследвано чрез динамично светлинно разсейване (Dynamic Light Scattering, DLS).

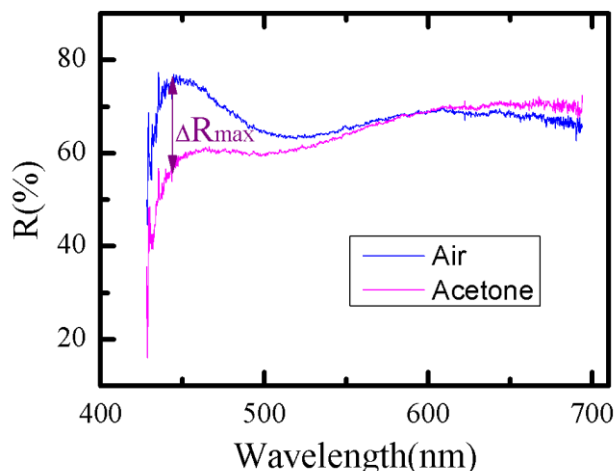
За да се оцени чувствителността на тънките слоеве към пари на ацетон или етанол, се измерват спектрите на отражение преди и след излагане на анализа. Изчислените промени в отражателната способност ΔR , предизвикани след експозиция на пари на ацетон и етанол в зависимост от времето на смилане на зеолита, са представени на фиг. 16.



Фиг. 16. Промяна в коефициента на отражение ΔR_{max} (%) за $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Na-X}$ композитни слоеве, легирани с различни количества зеолит от въглищна пепел (0.002 ml (ляво) и 0.010 ml (дясно)) при различни времена на смилане след експозиция в пари на ацетон (a) и етанол (b).

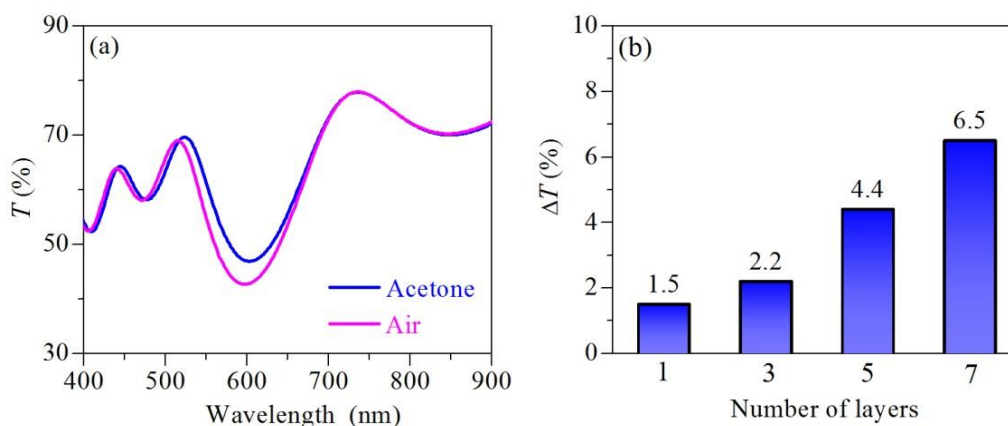
Тези резултати ясно показват, че композитните слоеве $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Na-X}$ проявяват по-голяма чувствителност към ацетон, отколкото към етанол. Установени са оптимални условия за най-изразен оптичен респонс при експозиция на слоевете на пари на ацетон в зависимост от количеството на зеолитната добавка и от продължителността на смилане. След като е установена висока селективност на композитните $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Na-X}$ слоеве към ацетонови пари, са проведени експериментални тестове за установяване на промяната в отражението ΔR при експозиция на течен ацетон при стайна температура. За да се изчисли ΔR , са измерени спектрите на отражение преди (на въздух) и след

излагане на течния анализ. На фиг. 17 е показано спектралното отместване на тънкия слой, легиран с 0.002 ml зеолит от въглищна пепел.



Фиг. 17. Отместване на спектъра на отражение на композитните Nb₂O₅/Na-X тънки слоеве, легирани с 0.002 ml зеолит, при експозиция на течен ацетон.

Възможен начин за повишаване на оптичната чувствителността е тънкият слой да бъде инкорпориран в многослойна периодична структура, т.нар. Браг стек, състояща се от редуващи се слоеве с висок и нисък показател на пречупване, като недотиран Nb₂O₅ и дотиран със зеолити Nb₂O₅, като за дизайна на такъв тип многослойни структури са проведени моделни изследвания на оптичните константи. На фиг. 18 са представени моделирани спектри на пропускане на 7-слоен стек във въздух и в среда на пари на ацетон. Установява се, че с увеличаване на броя на слоевете в стека, се увеличава и сензорния му отклик.



Фиг. 18. (a) Моделирани спектри на пропускане на компютърно генериран 7-слоен стек на Браг във въздух и в среда на ацетонови пари; (b) сензорен отклик на компютърно генерирани стекове с различен брой слоеве.

Резултатите от проведените изследвания върху тънкослойни сензори от зеолити от въглищна пепел са обобщени в **Lazarova, K., Boycheva, S., Vasileva, M., Zgureva-**

Filipova, D., Georgieva, B., Babeva, T., Acetone-sensitive thin films comprising coal fly ash Na-X zeolites and Sol-Gel Nb₂O₅ matrix, (2021) *Nanomaterials*, 11 (9), art. no. 2399.

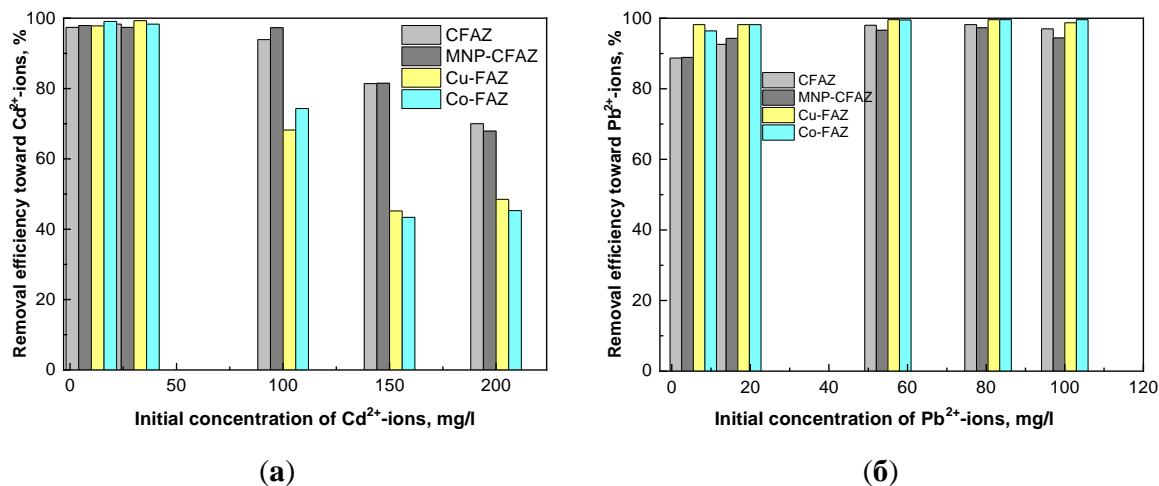
7. Приложение на алкално-конвертирана въглищна пепел за очистване индустриално замърсени води

Очистване на води от тежки метали

Зеолитите са предпочитан ефективен адсорбент на тежки метали и органични замърсители при очистването на води, поради добрата си химична инертност и благоприятни повърхностни характеристики. Адсорбцията на замърсители от води чрез прилагането на зеолити е утвърдена като най-добра налична техника за очистване на води. Приложението на магнитни наночастици (MNP) за очистване на отпадъчни води от тежки метали е широко проучено, поради уникалната им комбинация от електрически и магнитни свойства, висока адсорбционна способност и екологична съвместимост. Основният недостатък на MNP е тяхната склонност да агломерират, което намалява контактната им повърхност с обработваната среда. Решението на този проблем е импрегнирането на MNP в зеолитни матрици, като по този начин се създават композити с висок адсорбционен потенциал, които имат свойството да се магнетизират и са безвредни. Прилагането на прахообразни адсорбенти за очистване на води осигурява по-голяма контактна повърхност на границата твърда/течна среди, която нараства с намаляването на размера на частиците. Това води до по-голям адсорбционен капацитет и ефективност на очистване. По-малкият размер на твърдите частици, обаче, затруднява отстраняването им от обработената среда в края на процеса. Магнитните зеолити имат технологичното предимство за улеснено извеждане на адсорбентните частици от обработваната среда чрез прилагане на външен магнит. Магнитното отделяне на адсорбенти от водните потоци е много изгодно за промишлено приложение, тъй като спестява енергия и време в сравнение с алтернативни процеси на разделяне, като филтриране, центрофугиране или гравитационно разделяне.

В тази връзка е изследвана адсорбционната способност на зеолити от въглищна пепел за отстраняването на кадмиеви Cd²⁺- и оловни Pb²⁺- йони от тестови водни разтвори с изменение на концентрацията от 5 до 200 ppm. Изходната и крайната концентрация на метални йони в обработваните разтвори е анализирана с Мас-спектрометър с индуктивно-свързана плазма ICP-MS и с бързодействащ атомно-абсорбционен спектрометър. Изследвано е влиянието на рН на тестовите разтвори върху ефективността на отстраняване на тежки метали в интервала от 1 до 8. Установено е, че зеолитите от въглищна пепел проявяват по-висока ефективност към отстраняване на бивалентни катиони и по-ниска към поливалентни, тъй като адсорбцията на поливалентни катиони върху отрицателно заредени повърхности е в конкуренция с едновалентните катиони. Зеолитите от въглищна пепел имат по-ниско съдържание на основния компенсирателен катион (Na⁺) в сравнение с чистия синтетичен

зеолит FAU, поради което и йонообменният им потенциал е по-нисък, но тъй като отстраняването на металните катиони от контактния разтвор се извършва по два механизма - адсорбция и йоннообмен, то общият капацитет на задържане на zeолитите от въглищна пепел е съизмерим с този на чистите zeолити. Зависимостта на ефективността на почистване за изходни и модифицирани с а метални оксиди адсорбенти по отношение на йоните на кадмий (Cd^{2+}) и олово (Pb^{2+}) от изходната им концентрация е представена на фиг. 19.

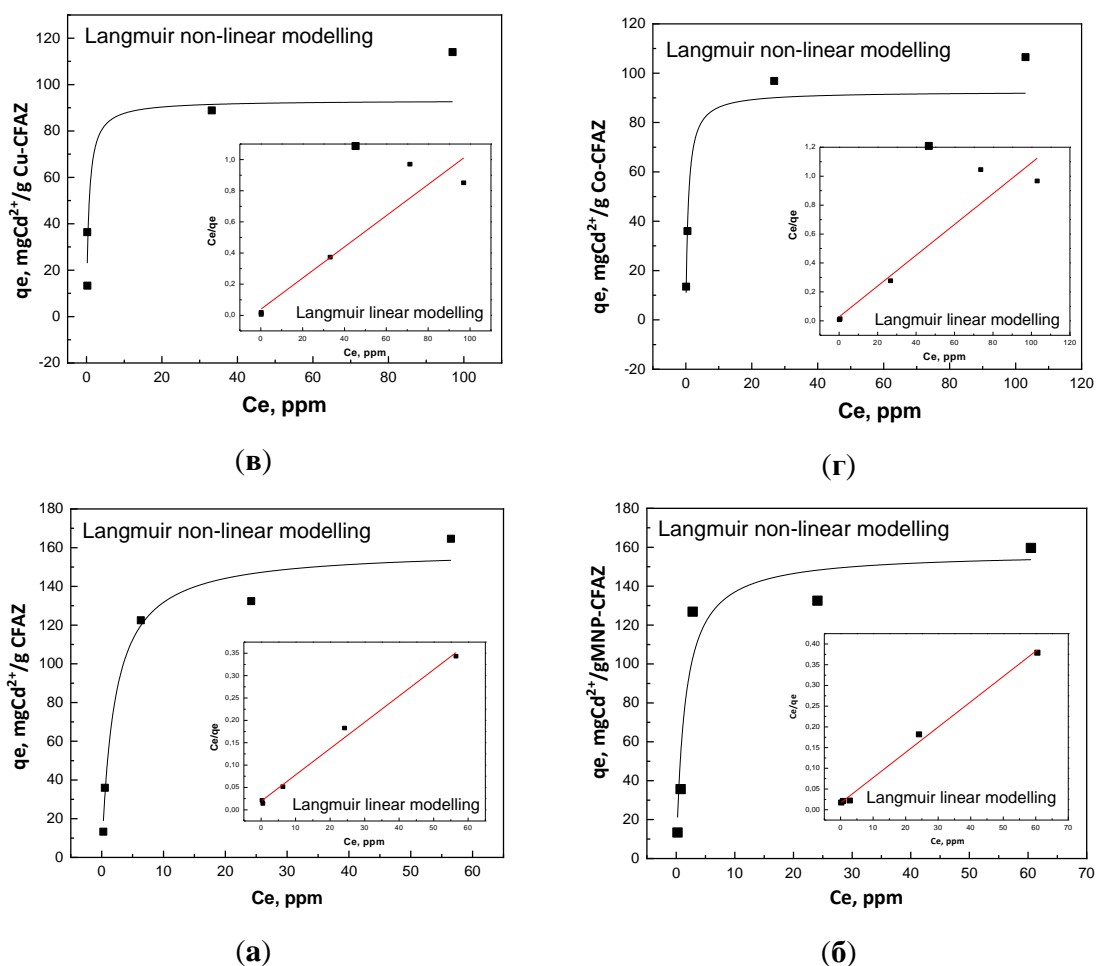


Фиг. 19. Ефективност на отстраняване на (а) Cd^{2+} -йони и (б) Pb^{2+} -йони от немодифицирани и модифицирани zeолити от въглищна пепел

Установява се 94-98 % почистване на йоните на изследваните тежки метали от zeолитите от въглищна пепел при концентрации до 50 mg/l Cd^{2+} и до 100 mg/l Pb^{2+} йони, като равновесният адсорбционен капацитет достига стойности от 170 mg Cd^{2+} /g zeолит и не се влияе от pH в диапазона от 3.0 до 7.0.

За да се изясни механизмът на улавяне на кадмиевите йони от изследваните адсорбенти, експерименталните данни са описани с различни термодинамични модели. Адсорбцията на дивалентни метални йони от вода върху природни и синтетични zeолити най-често се описва с добра корелация от термодинамичните модели на Langmuir и Freundlich. Редица изследвания показват, че при адсорбция на дивалентни йони на тежки метали от железни частици или фази на железен оксид, добра корелация с експеримента показва изотермата на Temkin. Моделът на Langmuir предполага, че адсорбцията се осъществява чрез формиране на монослой на молекулите на адсорбата върху хомогенната повърхност на адсорбента, като допуска, че активните центрове на адсорбция са равномерно разпределени, адсорбираните частици не взаимодействат помежду си и образуват само един адсорбционен слой (монослойна адсорбция). Моделът на Langmuir-Freundlich е валиден за случаите на монослойната адсорбция върху хетерогенни повърхности. Термодинамичният модел на Temkin е приложим за описание на адсорбционните изотерми, когато се осъществяват индиректни взаимодействия между адсорбента и адсорбата, съпътствани с линейно намаляване на свободната енергия на адсорбция с увеличаване

на адсорбатния слой върху повърхността. От проведените моделни изследвания и получените резултати за техните параметри, заедно със стойностите за коефициентите на корелация (R^2) е установено, че изотермите на адсорбция на Cd^{2+} -йони върху тестваните зеолити от въглищна пепел се описват с най-висок коефициент на корелация от линейния модел на Langmuir, което предполага равномерно разпределение на адсорбционните центрове и повърхностната енергия и може да се заключи, че зеолитите от въглищна пепел, получени чрез комбинация от ултразвукова хомогенизация и двустъпален синтез, се характеризират с хомогенно разпределение на фазите на железен оксид и на другите компоненти, прехвърлени от състава на въглищната пепел. Експерименталните изотерми на адсорбцията на Cd^{2+} -йони върху немодифицирани и модифицирани зеолити от въглищна пепел, както и моделното им описание чрез линейната и нелинейната форми на изотермата на Langmuir, са представени на фиг. 20.



Фиг. 20. Експериментални и моделни изотерми на Langmuir за адсорбция на Cd^{2+} - йони върху немодифицирани и модифицирани зеолити от въглищна пепел: (а) немодифициран Na-X; (б) Na-X модифициран с магнетитни наоночастици; в) Na-X модифициран с Cu_2O ; г) Na-X модифициран с Co_2O_3 .

За подобряване на ефективността им на очистване, zeолитите от въглищна пепел са модифицирани чрез добавяне на магнетитни наночастици по време на синтеза или след синтезно чрез импрегниране на получените zeолити с медни и кобалтови соли и последващата им термична редукция до съответните метални оксиди.

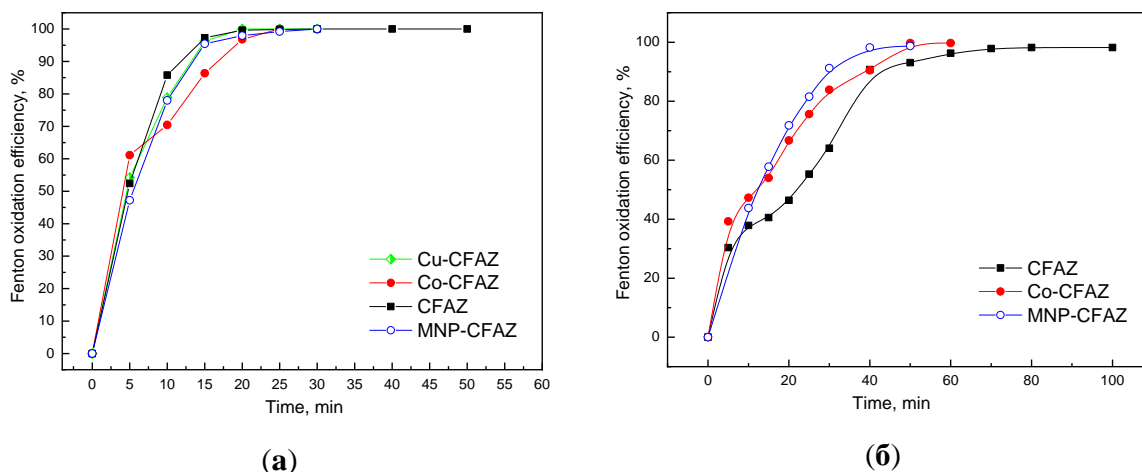
Магнетитно-активираните адсорбенти (MNP-CFAZ) са от изключителна технологична важност за очистване на отпадъчни води, тъй като те могат лесно да се отделят от обработваните среди, като се приложи магнитно поле след приключване на обработката.

Резултатите върху изследванията за ефективността на очистване на води от тежки метали с прилагане на zeолити от въглищна пепел като адсорбенти и йонообменници са публикувани в *Boycheva S., Zgureva D., Miteva S., Marinov I., Behunová D. M., Trendafilova I., Popova M., Václaviková M., Studies on the Potential of Nonmodified and Metal Oxide-Modified Coal Fly Ash Zeolites For Adsorption of Heavy Metals and Catalytic Degradation of Organics for Waste Water Recovery, Processes 2020,8,778. doi:10.3390/pr8070778.*

Очистване на води от органични замърсители чрез каталитично окисление върху неактивирани и активирани с металооксидни наночастици zeолити от въглищна пепел

Очистването на води от органични замърсители чрез каталитично им окисление в присъствие на Fe^{2+} -йони е известно като Fenton процес и е един от най-ефективните методи за разграждане на органични замърсители във води. Процесът се реализира при ниски стойности на рН и в присъствието на H_2O_2 като окислител. Окислението се катализира от Fe^{2+} -йони по верижен радикалов механизъм. Zeолитите от въглищна пепел, синтезирани чрез ултразвуково-асистиран двустепенен синтез, съдържат фино разпределени $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ наночастици, както и феро- и фери-йони. Така получените материали от zeолитизирана въглищна пепел имат също и предимството на високите стойности на външната им специфична повърхност (S_{extrn}). По-развитата външна повърхност на катализатора осигурява бърз контакт с молекулите на замърсителя, което води до по-висока скорост на окислителния процес. Мокрото импрегниране на zeолитите с медни и кобалтови соли води до формирането на допълнителни $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ - активни центрове, ще ускори формирането на хидроксилни радикали за Fenton окислението при сравнително ниски температури и ще направи процеса на очистване на органични замърсители от води технологично по-изгоден. Ефективността на Fenton окислението на органично багрило (МВ) в зависимост от изходната концентрация на разтвора, изследвана при 90 °С и 60 °С, е представена на фиг. 21. Установява се, че при 90 °С немодифицираният zeолит проявява най-висока каталитична активност с напредването на процеса на окисление. При понижаване на температурата обаче до 60 °С, модифицираните zeолити проявяват по-висока каталитична активност от изходните, като най-високата степен на Fenton

окисление е регистрирана при магнетитно-активираните зеолити от въглищна пепел (MNP-CFAZ).



Фиг. 21. Fenton окисление на MB в присъствието катализатори немодифициран (CFAZ) и модифицирани зеолити от въглищна пепел (Co-CFAZ, Cu-CFAZ, MNP-CFAZ) (a) кинетични криви при 90 °C; (б) Кинетични криви при 60 °C.

Експерименталните резултати са описани чрез кинетични модели от псевдо-първи и псевдо-втори ред за изчисляване на кинетични константи и времеконстантата $\tau_{1/2}$ на окислителната реакция. Стойностите на коефициента на регресия (R^2) показват, че кинетиката на окисление на MB се описва по-достоверно с кинетичното уравнение от псевдо-първи ред, когато като катализатори се прилагат немодифициран зеолит от въглищна пепел и модифициран такъв с магнетитни наочастици, и от псевдо-втори ред, когато окислението се катализира от модифицирани с мед и кобалт зеолити. При провеждане на Fenton окислението на MB при 90 °C всички изследвани каталитични системи, включващи зеолит и активни центрове на метален оксид, проявяват висока каталитична способност. При тези условия, немодифицираният CFAZ се характеризира с най-висока каталитична активност, поради по-голямата контактна повърхност, която осигурява зеолитната матрица. С понижаване на температурата, допълнителните активни каталитични центрове, създадени чрез модификация на CFAZ, допринасят за интензифицирането на интегралния процес на окисление. Получените резултати от тези изследвания са публикувани в *Boycheva S., Zgureva D., Miteva S., Marinov I., Behunová D. M., Trendafilova I., Popova M., Václaviková M., Studies on the Potential of Nonmodified and Metal Oxide-Modified Coal Fly Ash Zeolites For Adsorption of Heavy Metals and Catalytic Degradation of Organics for Waste Water Recovery, Processes 2020,8,778. doi:10.3390/pr8070778.*

Получените съществени научни и научно-приложни резултати за разработване на технологични решения с екологичен ефект за намаляване на потреблението на природни суровини, ограничаване на генерирането на твърди отпадни продукти при енергопроизводството, съчетано с икономически изгодни технологии за улавяне на

емисиите парникови газове, ефективни катализатори за деструкция на летливи органични съединения и чувствителни сензори за детекцията на атмосферни замърсители с ниска себестойност.

Научни и научно-приложни приноси

Въз основа на постигнатите резултати, обобщени в публикациите, равностойни на монографичен труд, могат да бъдат формулирани следните научни и научно-приложни приноси:

- (1) Установено е съотношението Si/Al, аморфна/кристална съставляваща и са идентифицирани кристалните фази в изследваните въглищни проби пепел, добити като средни проби от електростатичните утайтели на четири големи въглищни централи в Р. България: ТЕЦ „Марица Изток 2”, ТЕЦ „Ей и Ес Гълъбово”, ТЕЦ „Контур Глобал”, ТЕЦ „Марица 3”-Димитровград. Моларното съотношение Si/Al при високосилициевите проби варира в интервала 3.3÷3.8. Съдържанието на металните фази (железни оксиди), изразени като Fe₂O₃, достига 12±3 wt. % при високосилициевите пепели и до 47 wt. % във високожелезните сепарати, представени във вид на фазите магнетит и хематит. Съотношението между аморфната и кристалната съставляващи на изследваните образци от въглищна пепел варира от 0.8 до 2.0 в зависимост от спецификите на горивната инсталация. Гранулометрията на пепелните частици варира между 45÷250 µm.
- (2) Установени са оптимални условия за алкална конверсия на пепелта от изгарянето на лигнитни въглища в четири големи горивни обекта у нас ТЕЦ „Марица Изток 2”, ТЕЦ „Ей и Ес Гълъбово”, ТЕЦ „Контур Глобал”, ТЕЦ „Марица 3”-Димитровград за получаването на зеолит Na-X, синтетичен аналог на природният зеолит Fajassite (FAU - един от най-изследваните зеолитни минерали с широко приложение в различни индустриални сфери, по три технологични схеми: двустъпален синтез, хидротермална активация и атмосферна кристализация при максимална степен на конверсия на пепелта. Най-висока степен на зеолитизация от 94 wt.% с кристализация на зеолитна фаза от типа Na-X е постигната при пепелта от ТЕЦ “Ей и Ес Гълъбово” чрез двуетапен синтез. Изведени са взаимовръзки за влиянието на условията на синтез, фазовия и химичния състав на изходната пепел върху степента на зеолитизация, морфологията и текстурните характеристики на получените синтетични зеолити.
- (3) Получени са систематични данни за специфичната повърхност, разпределението на порите по размер и степента на конверсия на зеолитите от въглищна пепел чрез моделни изследвания на експерименталните изотерми на адсорбция/десорбция. Установени са стойностите на специфичната повърхност по BET (S_{BET} , m²/g), повърхността, описана от микропорите (S_{micro} , m²/g) външната повърхност (S_{extern} , m²/g), общия вътрешен обем (V_{total} , m³/g), обемът определен от микропорите

- (V_{micro} , m^3/g), обемът, определен от мезопорите (V_{meso} , m^3/g), среден диаметър на микропорите (d_{micro} , Å) и среден диаметър на мезопорите (d_{meso} , Å) на зеолити от въглищни пепели, получени при варирание на условията на синтез.
- (4) Установен е висок капацитет на адсорбция на CO_2 над $3,0 \text{ mmol/g}$ от зеолити от въглищна пепел със специфична повърхност около $400 \text{ m}^2/\text{g}$ при атмосферно налягане и висока селективност на към улавянето на CO_2 при повишена влажност на газовия поток, което от приложен аспект, е технологично значим резултат при инсталирането на системи за улавяне на въглероден диоксид към топло-електрически централи, тъй като димните газове обикновено съдържат значително количество водни пари.
 - (5) Валидиран е цифров модел за описание на адсорбционна колона за улавяне на CO_2 от зеолити от въглищна пепел, приложим за мащабиране на лабораторна до пилотна система, като е установена е висока корелация на моделите на Langmuir за равновесна и Linear Drive Force за динамична адсорбция.
 - (6) Изяснен е механизма на адсорбция на CO_2 от зеолити от въглищна пепел с повишено калциево съдържание, като е установено, че е повишената им адсорбционна способност е резултат от по-висока концентрация на достъпни Na^+ катиони на структурни позиции, в които могат да се адсорбират едновременно две CO_2 молекули.
 - (7) Въз основа на изследванията на каталитичните процеси в газова фаза за окислението на летливи органични съединения върху самоорганизиранни каталитични системи с носител зеолит от въглищна пепел и каталитични центрове от пренесени от състава на пепелта метални оксиди са разработени икономически изгодни и ефективни катализатори за пълното окисление на органични вещества и са установени оптимални температури на пълно каталитично окисление от около $500 \text{ }^\circ\text{C}$, съизмерими и дори по-ниски от тези при катализаторите от оксиди на преходни и благородните метали (Pt, Pd, Rh).
 - (8) Изяснени са механизмите на каталитична активност на зеолитите от въглища пепел чрез изследване на вида и разпределението на железоксидните фази, пренесени от суровата пепел, в структурната зеолитна матрица. Установено е, че високата железоксидна компоненти и създаването на смесени каталитични центрове от типа $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^+$ и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ чрез следсинтезна модификация на зеолитите от въглищна пепел повишава каталитичната им активност и намалява температурата на окисление на летливи органични съединения.
 - (9) В резултат на проведените изследвания върху получаването на тънкослойни сензори от композитни слоеве от зеолити от въглищна пепел, импрегнирани в матрица на Nb_2O_5 и на оптичните им константи при експозицията им в пари на летливи органични съединения е установена добра чувствителност на оптичните константи на слоевете към ацетон. Коефициентът на пречупване и сензорните свойства на структурите могат да бъдат контролирани чрез концентрацията на зеолит в композитната матрица и размера на частиците. Тънкослойните зеолити от

въглищна пепел показват промяна от 20 % в отражателната си способност, предизвикана от ацетон, което е добра оптична чувствителност за сензорни приложения.

- (10) В резултат на проведените изследвания върху приложимостта на zeолитите от въглищна пепел за адсорбция на тежки метали от води са установени концентрационните и рН-диапазоните на максимална ефективност на очистиването. Чрез моделни изследвания е установен механизъм на монослойна адсорбция с висока корелация на модела на Langmuir за описание на експерименталните адсорбционни изотерми.
- (11) Немодифицираните и модифицираните с метални оксиди zeолити от въглищна пепел проявяват висока каталитична активност за очисване на органично-замърсени води чрез окисляване по Fenton процес. Установени са оптималните температури на процеса. От проведените моделни изследвания е установено, че кинетиката на процеса на окисление се описва надеждно с кинетичното уравнение от псевдо-първи ред при немодифицирани и магнетитно-активирани zeолити и чрез кинетичното уравнение от псевдо-втори ред при модифицирани с оксиди на мед и кобалт zeолити от въглищна пепел.

Резюме и авторска справка за научни приноси
на публикациите по Показатели Г7 и Г8, и Показател 3 от изискванията
по конкурс за заемане на АД „Професор“,
Област 5: Технически науки, ПН 5.4 Енергетика, НС „Термични и ядрени
електрически централи“
на доц. д-р инж. Силвия Бойчева

По показател Г7 са представени 8 на брой научни публикации, реферирани в бази данни Scopus и/или Web of Science.

По показател Г8 са представени 34 на брой научни публикации, в нереферирани списания с научно рецензиране или в редактирани колективни трудове.

По показател 3 са представени 3 на брой научни публикации с импакт фактор и/или импакт ранг, реферирани в бази данни Scopus и/или Web of Science

Представените извън монографичния труд научни публикации могат да се групират в следните тематични направления:

1. Изследване на възможностите за модернизиране на инсталации в топлоелектрически (ТЕЦ) и ядрени електрически централи (ЯЕЦ)

Дълбокото обезсоляване и деаерацията на подхранващата вода е задължително условие за ограничаване протичането на негативни водно-химични процеси в I-ви и II-ри контур при двуконтурни ЯЕЦ. Утвърдената в практиката и най-широко разпространена технология за основно очистване на водата е йоннообменната, с използване на синтетични йонообменни смоли (йонити), която е надеждна и сравнително изгодна, но има два основни недостатъка: голяма технологична площ за разполагане на съоръженията и екологична несъвместимост, поради регенерацията на йонообменните филтри с киселини и основи, при което се отделят голямо количество кисели и алкални отпадъчни води. Съвременна по-екологосъобразна алтернатива е мембранното обезсоляване на водата, което решава тези недостатъци. В тази връзка е проведено софтуерно изследване за разработване на вариантни решения на инсталация за мембранно обезсоляване на вода за модернизация на съществуваща йонообменна водоподготвителна инсталация в АЕЦ „Козлодуй“, при запазване на производителността и качеството на обезсолената вода. Предложен е оптимален вариант и е направена оценка на експлоатационните разходи на мембранната инсталация, като е установена по-ниска себестойност на обезсолената вода в сравнение с класическия йонообмен.

Изследването е публикувано в: ***К. Павлов, С. Бойчева, Вариант за модернизация на йонообменната водоподготвителна инсталация в АЕЦ „Козлодуй“ чрез замяна на класическата йонообменна технология с мембранно обезсоляване, Енергиен форум, 22-25.06.2016, Научно-технически съюз на енергетиците в България, Международен дом на учените „Ф.Ж. Кюри“, Варна, България, Сборник, част първа, 219-224, ISSN: 2367-6728.***

Важността на системите за пасивна безопасност в ЯЕЦ е доказана от последствията от аварията във Фукушима през 2011 г. Поглъщането на радиоактивни газове, отделени при ядрени аварии, чрез физическа и химическа адсорбция, е утвърден в практиката подход за предотвратяване на радиоактивно замърсяване. Двуконтурните ЯЕЦ са съоръжени със системи за специално газоочистване, работещи на адсорбционен принцип, предназначени за намаляване на изхвърлянията на радиоактивни газове и аерозоли, които се отделят при деаерация на обратимо-продухвателната вода и организирани пропуски от първи контур при всички режими на експлоатация, както и от системата за доизгаряне на водород и от някои резервоари. Адсорбента, прилаган в системите за специално газоочистване е активен въглен, който е универсален поглъстител, но се възпламенява при температури 400 – 450 °С, което би могло да доведе до аварийни ситуации с изхвърляне на газообразни радиоактивни продукти в атмосферата. В тази връзка е проведено изследване на възможността за замяна на активния въглен, използван като адсорбент в системата за специално газоочистване на ядрен блок с мощност 1000 MWe на АЕЦ „Козлодуй“, с негорим зеолитен адсорбент с термична устойчивост над 700 °С. Пресмятанията на времето на задържане на основни радиоактивни изотопи (изотопи на Kr, Xe и I₂) при граница от 1400 TBq/год, показват, че замяната на съществуващия адсорбент с чист зеолит 13X би довело до увеличаване с 30 % на масата на адсорбента в системата, което е приложимо към съществуващата система за специално газоочистване.

Резултатите от тези изследвания са публикувани в:

Zgureva, D., Tomova, V., Boycheva, S. Studies on the activated carbon replacement by zeolite Na-X in the gas purification system of 1000 MWe nuclear power plant to improve nuclear safety (2021) Proceedings of the 2021 6th International Symposium on Environment-Friendly Energies and Applications, EFEA 2021, art. no. 9406259;

В. Томова, Д. Згурева, С. Бойчева, Изследвания на повърхностните характеристики на синтетични зеолити като адсорбенти в пасивните системи за защита на АЕЦ, ЕНЕРГИЕН ФОРУМ, 22-25.06.2016, Научно-технически съюз на енергетиците в България, Международен дом на учените „Ф.Ж. Кюри“, Варна, България, Сборник, част първа, 213-2178, ISSN: 2367-6728.

2. Изследване на зависимостта на енергийния сектор в страните от Европейския съюз от дефицита на суровини за производството на конструкционни материали

Редица компоненти на конструкционни материали за ключови отрасли като енергетика, авиация и транспорт се осигуряват от източници извън ЕС, чрез което се създават предпоставки за зависимост и риск на доставките. Ключови конструкционни материали за ядрената енергетика са неръждаемите стомани, високоникеловите и циркониевите сплави, от които се изготвят съоръженията и компонентите в контакт с топлоносителя. Основен компонент на първите две категории материали е хромът (Cr), който е категоризиран като една от 20-те суровини от изключителна важност за ЕС с високо рисково снабдяване и важно икономическо значение, като 88 % от доставките на Cr са от страни извън съюза, което е предпоставка за създаване на икономическа и стратегическа зависимост на ключови отрасли от промишлеността, в това число и на енергийния сектор. Ограничаването на рисковете от дефицит на важни суровини налага изследването на устойчиви и икономически ефективни решения за рециклиране, заменяемост и разработване на алтернативни конструкционни материали. В този контекст е проведено проучване за приложимостта на наличните подходи за ограничаване на зависимостите от доставки на хром за конструкционни материали в ЯЕЦ. Изследвани са състоянието на микроструктурата, състава и целостта на защитни оксидни слоеве и наличието на отложения по повърхността на неръждаеми стомани на основно оборудване след продължителна експлоатация, от гледна точка на правилната настройка на воднохимичните режими. Изследвани са възможностите за прилагане на допълнителна магнитна обработка за подобряване на механичните характеристики на конструкционните материали за удължаване срока на експлоатацията им. Проведените изследвания в тази насока са представени на международна и национални конференции и са публикувани в:

С. Бойчева, Зависимост на енергийния сектор в страните от Европейския съюз от дефицита на суровини за производството на конструкционни материали, XXII Научна конференция с международно участие, ЕМФ 2017, 17-20 Септември 2017, Созопол, Сборник с доклади, том I, 110-117, ISSN 1314-5371;

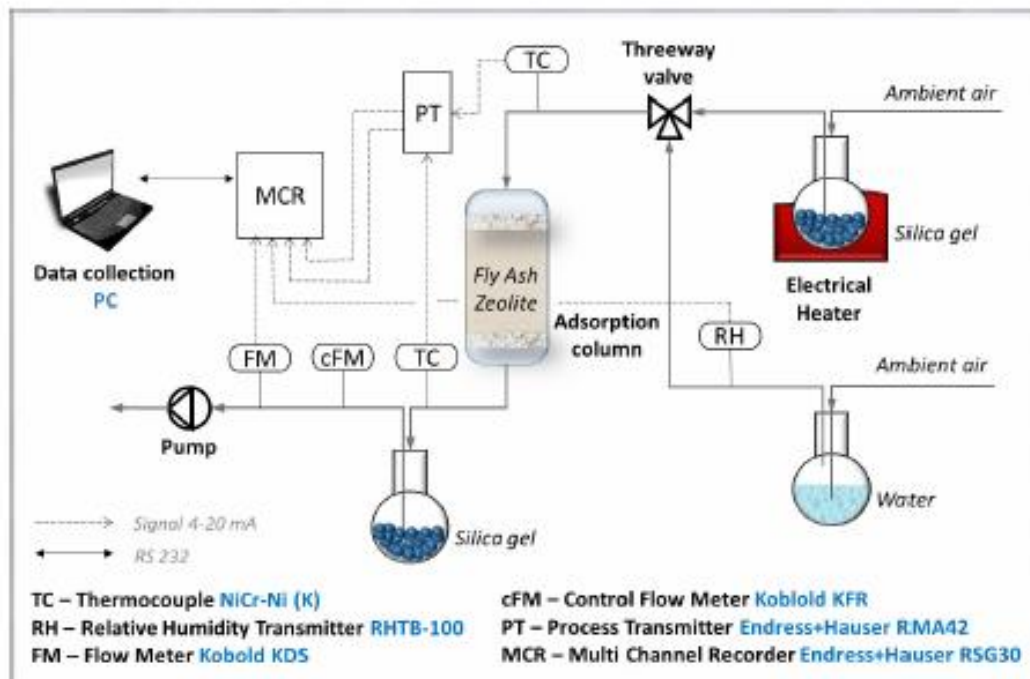
И. Найденов, М. Алвеш, С. Бойчева, М. Монтемор, К. Филипов, Изследване на микроструктурата и състава на образци от неръждаема стомана в контекста на значимостта на критичните суровини за дългосрочната и безопасна експлоатация на ядрените електрически централи, Енергиен форум 2018, 26-27 юни 2018, Международен дом на учените „Ф.Ж. Кюри“, Варна, България, Сборник с доклади, 84-94, Изд. „Научно-технически съюз на енергетиците в България, ISSN 2367-6728;

П. Кънчев, С. Бойчева, Ц. Петрова, Изследване на влиянието на магнитната обработка на твърди сплави и бързорежещи стомани върху устойчивостта им към абразивно износване, XXIII МНТК „АДП-2014“;

3. Изследване на приложимостта на зеолити от въглищна пепел като среди за термохимично съхранение на топлина и термични ефекти на адсорбционни процеси

Разработването на ефективни системи за съхранение на топлинна енергия е от съществена важност за все по-широкото използване на слънчевата енергия за отоплителни цели. Основният недостатък на соларните отоплителни инсталации е непостоянното енергопроизводство в денонощието и през различните сезони. Това налага търсенето на ефективни и икономически достъпни решения за продължително съхранение на соларната енергия. Системите за съхранение на топлинна енергия могат да се прилагат и за балансиране на доставките и потреблението на енергия, съхранявайки отпадъчна топлина. Достъпна технология за дългосрочно складиране на соларна енергия са системите за термохимично съхранение (ТСЕ), наричани още химични термопомпи, които се основават на екзотермични ефекти на химични и физикохимични процеси: разтваряне, хидратация, взаимодействие или адсорбция в работни среди. ТСЕ са приложени успешно в пилотни инсталации за отопление на сгради, но за по-широкото им внедряване е необходимо да се разработят икономически изгодни, екологично съвместими и безопасни топлоакумулиращи среди с висока енергийна плътност, които да съхраняват топлинната енергия в малък обем.

Една от най-изследваните среди за ТСЕ са зеолитите, поради силно порестата си структура, в която се задържат водни молекули. Поглъщането на вода (адсорбция) в порите на зеолита е свързано с отделяне на топлина (екзотермичен ефект), а освобождаването на вода при нагряването му (десорбция) - с поглъщане на топлина (ендотермичен ефект). Чрез цикличната десорбция (зареждане) и адсорбция (разреждане) на вода в зеолитната среда се осъществяват работните режими на една ТСЕ – съхранението и освобождаването на топлинна енергия. Освобождаването на водата от акумулиращата среда става чрез пропускане на горещ въздух, подгрят от соларна топлина, която остава съхранена в ТСЕ неограничено дълго до пропускането на студен и влажен въздух, който освобождава акумулираната топлина. Ефективността на термохимично съхранение на топлинна енергия в среди, получени с оползотворяване на пепелта от изгаряне на въглища в ТЕЦ, е изследвана в разработена за целта лабораторна система, принципната схема на която е представена на фиг. 1.



Фиг. 1. Принципна схема на лабораторната термохимична система.

Принципът на измерване и вида на използваните измервателни устройства са описани в **Boycheva, S.V., Zgureva, D.M., Marinov, I.K., Miteva, S., Yankov, I., Ivanov, A., Asenov, A.N. Studies on the thermochemical energy storage in the coal ash zeolite/water system (2021) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1032 (1), art. no. 012033.**

От проведените експериментални измервания е определена плътността на съхранение на топлинна енергия в зеолит от въглищна пепел, като работна среда в ТСЕ. Зареждането на работната среда е провеждано при температури 60-80 °С. Построени са динамични характеристики на изменение на температурата на изходящия въздушен поток в режими на зареждане и разреждане на ТСЕ и на изменението в относителната му влажност в режим на разреждане. Експериментално получената плътност на съхранение на енергия от 135 kWh/m³ е в диапазона 86-203 kWh/m³, установен при търговски зеолит 13X. Резултатите от проведените изследвания показват, че зеолитите, получени чрез оползотворяване на въглищна пепел от ТЕЦ са конкурентни на търговските зеолити по капацитет на енергийно съхранение и могат успешно да бъдат прилагани като работни среди в ТСЕ.

Изследването на топлината на екзотермичните ефекти на адсорбция е важна за организацията, поддържането на температурните режими и оползотворяването на топлината от адсорбционните процеси, но също и за оценка на енергийната плътност на средата от гледна точка на интегрирането на процесите за почистване на газови потоци в системи за термохимично съхранение на топлина. В тази връзка са изследвани специфичната топлина на адсорбция на въглероден диоксид от зеолити, получени с

оползотворяване на въглищна пепел, в организирана за целта лабораторна система, представена на фиг. 2.



Фиг. 2. Експериментална установка за измерване на топлината на адсорбция на CO₂

Специфичният топлинен капацитет на адсорбента е измерен калориметрично в температурния диапазон 30–120 °C. Изследвана е динамиката в температурния профил в системата CO₂/зеолит в условия на адсорбция, като е измерена максимална диференциална температурна разлика (ΔT_{max}) от 32.88 °C при екзотермичния процес на физична адсорбция. Изчислената специфична топлина на адсорбция в изследваната система е: -36.83 ± 1.84 kJ/kg.

Проведените изследвания в тази насока са представени на международни и национални конференции в областта на енергетиката и са публикувани в:

Boycheva, S.V., Zgureva, D.M., Marinov, I.K., Miteva, S., Yankov, I., Ivanov, A., Asenov, A.N., Studies on the thermochemical energy storage in the coal ash zeolite/water system (2021) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1032 (1), art. no. 012033;

С. Бойчева, С. Митева, И. Маринов, Д. Згурева, Изследване на система за Термохимично съхранение на слънчева енергия и отпадъчна топлина с приложение в сградни отоплителни инсталации, Енергиен форум 2020, Международен дом на учените „Ф.Ж. Кюри“, Варна, България, Сборник с доклади, 261-269, Изд. „Научно-технически съюз на енергетиците в България, ISSN 2367-6728;

С. Митева, И. Маринов, А. Иванов, И. Янков, С. Бойчева, Д. Згурева, А. Асенов, Разработване на стенд за изследване на термохимично съхранение на топлина

чрез адсорбция/десорбция на вода в порьозни и хигроскопични материали, Българско списание за инженерно проектиране”, брой 42, 2020, 24-29, ISSN 1313-7530;

Д. Згурева, С. Бойчева, А. Асенов, Експериментално определяне на топлината на адсорбция на въглероден диоксид от зеолит от въглищна пепел, XXI Научна конференция с международно участие, ЕМФ 2016, 18-21 септември 2016, Созопол, България, Сборник доклади, т. I, 74-79, ISSN 1313-5371;

4. Оползотворяване на въглеродни емисии от конвенционални електрически централи за производство на синтетични горива

Един от подходите за намаляване на въглеродните емисии от изгарянето на конвенционални горива за производството на топлинна и електрическа енергия, като и от организирани газови потоци от индустриални производства, са технологиите за улавяне на CO₂. В първоначалната си реализация, тези технологии са известни като улавяне и съхранение на CO₂ (Carbon Capture and Storage – CCS) и в последствие развити до улавяне и оползотворяване на CO₂ (Carbon Capture and Utilization - CCU). В тази връзка са проучени и систематизирани технологичните възможности за оползотворяване на въглеродните емисии, генерирани в конвенционални електрически централи, за производство на синтетични органични горива. Проучени са детайлно възможностите на технологиите от „енергия към газ” (power-to-gas technology), които се основават на интеграцията на процеса на електрохимично получаване на водород чрез електролиза на вода, използвайки енергия от възобновяеми енергоизточници и прилагането му за хидрогениране на CO₂, уловен от димни газове или от газове от промишлени инсталации, до получаването на метан, т.нар. синтетичен природен газ. Систематизирана е информацията за оптималните условия на реакцията на метаниране на CO₂, ефективни катализатори, съоръжения за осъществяване на процеса, както и са проучени инвестиционните и експлоатационните разходи на инсталация „Power-to-gas”. Проучени са технологичните възможности за оползотворяване на CO₂ за получаване на ценни химикали.

Получените резултати за високата каталитичната активност на конвертирана в зеолити въглищна пепел провокираха последващи изследвания за приложимостта на тези материали като бифункционални среди за едновременна адсорбция на CO₂ и каталитичната му конверсия до въглеводороди. Процесът е стимулиран от повишени налягания от 5.5 MPa (Pressure-swing adsorption, PSA), за реализиране на които е оборудвана система за изследване на адсорбция на CO₂ при повишени налягания в реактор от неръждаема стомана. Равновесният адсорбционен капацитет на зеолити от въглищни пепели към CO₂ при 5.5 MPa достига 404 mg/g адсорбент и надхвърля четирикратно измерените стойности при 0.1 MPa. Проведени са експериментални изследвания върху приложението на зеолит от високожелезна въглищна пепел за едновременно протичане на адсорбция и каталитично превръщане на въглероден

диоксид в метан, поради изявените му каталитични отнасяния. Формирането на въглеводороди е изследвано чрез анализ с газова хроматография на десорбираната при нагряване газова смес от експониран на CO_2 адсорбент/катализатор. Газова проба от термичното разлагане в термогравиметър се инжектира с газов клапан, отделя се и се анализира качествено и количествено, като качествената идентификация на компонентите е направена със спектрална библиотека NIST. Газовият хроматографски анализ на десорбираната газова смес, ясно показва, освен физически адсорбирания CO_2 , присъствието на метан. Резултатите доказват двойните функции на адсорбент/катализаторите, получени чрез оползотворяване на въглищна пепел с високо железooksидно съдържание, за адсорбция и каталитично превръщане на CO_2 в CH_4 .

Метанирането е потенциална възможност за промишлено оползотворяване на уловения CO_2 чрез превръщането му в синтетично гориво. Основната пречка за индустриалната реализация на тази конверсионна технология е високата консумация на енергия за получаване на водород, необходим за синтеза на метан, който обикновено се получава чрез електролиза на вода. В този процес, зеолитите се използват обикновено като каталитични носители и адсорбенти на въглероден диоксид, но скорошни проучвания откриват друга важна тяхна функция. Установено е, че преференциалната адсорбция от зеолитната матрица на водни молекули, продукт на взаимодействието от реакцията на метаниране, измества равновесието на реакцията на Sabatier и осигурява по-висока степен на превръщане на CO_2 в метан.

Нашата концепция допълва това изследване, като предполага, че зеолитите могат да осигурят допълнителен водород за процеса на метаниране от Brønsted киселинните центрове в структурата им, за които е установено, че доставят протони за каталитични взаимодействия. Измерването на метан в газовата смес, освободена от зеолита от въглищна пепел, потвърждава хипотезата за доставка на водород от зеолитната структура и участието му в метанирането на CO_2 , тъй като в представеното изследване не е въвеждан водород от външен източник. Метанирането на CO_2 без каталитична помощ е бавен процес, изискващ повишени температури, поради ендотермичността на процеса. Катализаторите, които се изследват за ускоряване на конверсията на CO_2 до метан са базирани на никел или биметални системи, нанесени върху керамична подложка (CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , зеолити). Съобщава се, че катализаторите на базата на желязо, показват висока активност в процеса на метаниране, което се обяснява с редуцирането на железните оксиди и образуването на карбиди. Зеолитоподобните материали, получени чрез алкална конверсия на въглищната пепел представляват самоорганизирани каталитични системи, в които носещата функция се изпълнява от зеолитната матрица, а металните частици, пренесени от изходната пепел, действат като активни каталитични центрове. В този случай, изследваният продукт от конверсията на летяща пепел с високо съдържание на железни оксиди, които се трансферират в значителен процент в крайния продукт, проявява двойна адсорбционна и каталитична функция при улавянето на CO_2 . Резултатите от тези изследвания, като и описанието на

механизма на метаниране на CO₂ върху адсорбент/катализатори от въглищна пепел са обобщени в следните публикации:

Д. Згурева, С. Бойчева, Оползотворяване на въглеродните емисии от конвенционални електрически централи за производство на синтетични горива: обзор, Енергиен форум 2020, Международен дом на учените „Ф.Ж. Кюри“, Варна, България, Сборник с доклади, 270-293, Изд. „Научно-технически съюз на енергетиците в България, ISSN 2367-6728;

S. Boycheva, D. Zgureva, Studies on the CO₂ adsorption onto coal fly ash zeolites at elevated pressures, Session V, Climate Change Mitigation and Adaptation, CEST ID 298, XVIIth International Conference on Environmental Science and Technology, Athens, 1-4 September, 2021, Greece, <https://cest.gnest.org/sq/climate-change-mitigation-and-adaptation-3>;

S. Boycheva, D. Zgureva, Development of dual-function materials by utilization of coal combustion by-products for CO₂ capture and conversion into synthetic fuel, XVIII International Congress Summer Session “Machines, Technologies, Materials”, 08-11.09.2021 Varna, Bulgaria, Proceedings, vol. 3, ISSN 2535-0021, pp. 259-262.

Zgureva, D.M., Boycheva, S.V., Filipov, K.B. Fly ash zeolites as a dual system for simultaneous CO₂ capture and its utilization in the production of synthetic gas (2021) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1032 (1), art. no. 012032, DOI: 10.1088/1757-899X/1032/1/012032

5. Изследване на оползотворяването на въглищна пепел чрез алкална конверсия в зеолити за адсорбция, каталитична деструкция и детекция на атмосферни замърсители

Публикациите, равностойни на монографичен труд, обобщават изследванията и приложението на алкално конвертирана въглищна пепел от различни ТЕЦ при установени оптимални процесни параметри за получаване на зеолит Na-X и приложението им в немодифициран и модифициран вид за адсорбенти и катализатори. Публикациите, приложени по показатели Г7, Г8 и З, допълват изследванията в това направление, като представят детайлни резултати от изследването и категоризирането на въглищна пепел от големи горивни инсталации у нас, проследяват оптимизация на условията на алкалната конверсия на въглищна пепел по различните технологични схеми. В публикацията **S. Boycheva, S. Miteva, D. Zgureva, I. Marinov, Characterization of fly ashes from thermal power plants in Bulgaria supplied by lignite coal XXVIII Scientific Symposium with International Participation Situation in Ecologically loaded Regions of Slovakia and Central Europe, 24–25. October 2019, Slovakia, Hrádok, Proceedings pp. 97-104, ISBN 978-80-89883-10-3** е описан механизма на формиране на т.нар. летяща пепел,

микроразмерни прахови частици, които се унасят с димния газ, като тяхната емисия в атмосферата се предотвратява чрез сепарацията им от газовия поток в прахоулавящи съоръжения тип електростатични утаители (електрофилтри). При парогенераторите с прахово изгаряне на въглища, над 85 % от негоримата минерална маса на въглищата се отделя във вид на летяща пепел и само под 15 % остава във вид на дънна пепел в пещните камери. Обект на настоящите изследвания е оползотворяването на летящата пепел, която е основният твърдофазен отпадък от въглищните ТЕЦ. Химичният и фазовият състав на летящата пепел се влияе от състава на въглищата, температурата на горивния процес и скоростта на охлаждане на частиците пепел при движението им от конвективната шахта на парогенератора до прахоулавящото съоръжение. Проведен е сравнителен анализ на химичния и фазовия състав на летяща пепел, добита като средни проби от електростатичните утаители на блок №5 на ТЕЦ „Марица-изток 2”, блок №1 на ТЕЦ „АЕС Гълъбово” и блок №3 в ТЕЦ „КонтурГлобал Марица Изток 3”, идентифициран е вида на кристалните фази, определени са съотношенията аморфна/кристална съставляващи и отношението Si/Al в състава им.

Влиянието на състава и характеристиките на изходната пепел върху степента на алкална конверсия в цеолити е изследвано в **Д. Згурева, С. Бойчева, Сравнителни изследвания върху цеолитизацията на летяща пепел от ТЕЦ „АЕС Гълъбово” и ТЕЦ „Марица Изток 2”, XX-та Научна конференция с международно участие ЕМФ 2015, 13-16 Септември 2015, Созопол, България, Сборник с доклади, т.1, 71-78, ISSN 1314-5371.**

Проведени са сравнителни изследвания върху конверсията на въглищна пепел от ТЕЦ „АЕС Гълъбово” и ТЕЦ „Марица-изток 2” при сравними експериментални условия, като е установено, че по-високият дял на аморфаната компонента в състава на пепелта резултира в по-висок добив на цеолитна фаза Na-X при съизмерими съотношения Si/Al. Установено е, че пепелта от двете ТЕЦ е подходящ изходен материал за получаване на високопорьозен цеолит Na-X, като е потвърдена приложимостта на предложените технологични подходи за конверсия на пепелта от различни горивни инсталации и при динамични режими на работа на енергийните парогенератори.

По-късно е проведено задълбочено изследване върху приложимостта на подхода на атмосферна кристализация без енергийно потребление, който се основава на природните процеси на формиране на естествени цеолити, поради което беше назван „квази естествен синтез”, за оползотворяване на въглищна пепел от по-широк кръг инсталации, изгарящи различни видове въглища (лигнитни, кафяви, антрацитни) в широк диапазон на изменение на съотношението $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и вариращ фазов състав, както и върху дънна пепел. Потвърждава се убедително тенденцията в нарастване на добива и съответно на специфичната повърхност на цеолитния продукт с увеличаване на аморфната компонента в изходната суровина. Установено е, че при продължителност на алкалната конверсия 7-14 месеца, полученият продукт е цеолит Na-X, съпътстван от цеолитна фаза филипсит (FPI) при по-продължителния период на синтез. Този подход на

оползотворяване на въглищна пепел е обещаващ за широкомащабна преработка на отпадъци, поради технологичната си функционалност, нулево потребление на енергия и ниски оперативни разходи. Може да се приложи лесно в местата на депониране на въглищна пепел, както и да бъдат оползотворявани отдавна депонирани отпадъци. Детайли за изследването са публикувани в **Zgureva, D., Stoyanova, V., Shoumkova, A., Boycheva, S., Avdeev, G., Quasi natural approach for crystallization of zeolites from different fly ashes and their application as adsorbent media for malachite green removal from polluted waters (2020) Crystals, 10 (11), art. no. 1064, pp. 1-16. DOI: 10.3390/cryst10111064**

Влиянието на температурата на етапа на предварително стапяне на реакционните смеси при двустъпален синтез, концентрацията на алкалния активатор и продължителността на хидротермалната обработка върху вида и характеристиките на получения зеолитен продукт са изследвани в публикациите **Д. Згурева, С. Бойчева, Синтез на високопорьозни зеолитни материали от летяща пепел, получена при изгарянето на лигнитни въглища, XVIII-та Научна конференция с международно участие, ЕМФ'2013, 15.09-18.09.2013, Созопол, България, Сборник с доклади, т.1, 166-173, ISSN 1314-5371;**

D. Zgureva, S. Boycheva, Utilization of fly ash byproduct from the coal combustion in environmental protection systems, Resources of Danubion Region: the Possibility of Cooperation and Utilization, Eds: L. C. Popovic, M.Vidakovic, D.S. Kostic, Belgrade, Humboldt-Club Serbien, 2013, ISBN 978-86-916771-1-4, pp.389-404;

S. Boycheva, D. Zgureva, A. Shoumkova, Recycling of Lignite Coal Fly Ash by its Conversion into Zeolites, Coal Combustion and Gasification Products, 7, 1-8, 2015, ISSN 1946-0198, doi:10.4177/CCGP-D-14-00008.1;

Zgureva, D., Boycheva, S. Synthesis of highly porous micro- and nanocrystalline zeolites from aluminosilicate by-products (2015) Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, pp. 199-204. DOI: 10.1007/978-94-017-9697-2_21.

Установено е, че температурата на алкално стапяне не влияе върху механизма на конверсия в диапазона 550–850 °С, но съотношението алкален активатор/въглищна пепел, температурата и продължителността на хидротермалната обработка са определящи за вида на получената зеолитна фаза. Зеолит Na-X се получава като междинна фаза, като при излизане от оптималния диапазон на изменение на условия на процеса за получаването ѝ, тя преминава в други зеолитни фази. Изследването на реда на термодинамична стабилност на вероятните зеолитни фази, които могат да се получат от даден състав на пепелта е важно за управлението на конверсията на пепелта в желан и дефиниран продукт. За установяването на оптимални условия за конверсията на въглищна пепел в избрана зеолитна фаза (FAU, LTA, CHA, GIS, SOD) са построени областите на кристализация (кристализационни полета) в зависимост от времената на алкална активация и съотношенията алкален реагент/летяща пепел. Установен е реда на

термодинамична стабилност за получаване на пет зеолитни фази с промишлено значение. Резултатите са публикувани в: **D. Zgureva, S. Boycheva, Crystallization fields of zeolite structures from lignite coal ashes, Енергиен форум 2018, 26-27 юни 2018, Международен дом на учените „Ф.Ж. Кюри”, Варна, България, Сборник с доклади, 51-57, Изд. „Научно-технически съюз на енергетиците в България, ISSN 2367-6728;**

Изследвана е възможността за намаляване на енергийните разходи за алкална конверсия на въглищна пепел при максимално оползотворяване на алуминосиликатната компонента (аморфна и кристална) от състава на пепелта чрез хибриден синтез, включващ алкално стапяне на реакционната смес, последвано от атмосферна кристализация. Направена е сравнителна оценка на разходите на енергия за процеса в kWh/kg произведен продукт за три технологични схеми на алкална конверсия: двустъпален синтез алкално стапяне – хидротермална активация, хибриден синтез алкално стапяне – атмосферна кристализация и едностадийен процес на атмосферна кристализация. Резултатите от проведеното изследване са публикувани в **D. Zgureva, S. Boycheva, Novel technical and economical superior approach for synthesis of zeolites from coal fly ash, Fourth National Conference with International Participation, "Ecological Engineering and Environment Protection" (EEEEP'2015), Burgas, 3-6 June 2015, published in "Ecological Engineering and Environment Protection", No 2, 2015, p. 12-18, ISSN: 1311-8668.**

В публикацията **S. Miteva, D. Zgureva, S. Boycheva, Ultrasound-assisted synthesis of zeolite Na-X from coal ash for applications in environment protection technologies, SCEESD, Student Conference "Energy efficiency and sustainable development", 4th to 7th December 2018, University Ss Cyril and Methodius, Scopje, Macedonia, Book of Papers SCEED, 2018** са проведени първоначални експерименти върху замяната на магнитната хомогенизация, която е времево лимитиращ етап в технологичната схема на алкална конверсия на въглищната пепел, с ултразвукова хомогенизация за ускоряване на разтварянето на алуминосиликатните компоненти в алкална среда с цел съкращаване на общата продължителност на процеса. Изследвана е и оптималната продължителност на ултразвуковата хомогенизация. В следствие е изучено подробно получаването на зеолитен продукт Na-X със субмикронна морфология чрез ултразвукова хомогенизация на реакционните смеси, благоприятна за каталитични приложения. Изследвани са ефектите на ултразвуковото разбъркване и добавките върху процеса на зеолитизация. Зеолитите Na-X от въглищна пепел, получени чрез ултразвукова хомогенизация, се характеризират с нанокристална морфология и смесена микро-мезопореста структура с по-висока външна специфична повърхност в сравнение с микрокристален зеолит Na-X, получен чрез магнитно разбъркване. Установена е, необходимостта от междинно кондициониране на реакционната смес при условията на околната среда между етапите на ултразвуковата обработка и хидротермалното активиране за полимеризация на хидрогела и последващата му кристализация. Установена е оптимална продължителност на ултразвуковото третиране от 15 min за получаване на продукт с

нанокристална морфология и висок добив на зеолит Na-X от почти 90 wt.% чрез двуетапен синтез. Така полученият продукт е с отлична термична стабилност, поради високото съотношение Si/Al. Синтезът с помощта на ултразвук е подходящ за получаване на висококачествен нанокристален зеолит Na-X от въглищна пепел за ефективни катализатори. Резултатите от изследването са публикувани в **Boycheva, S., Marinov, I., Miteva, S., Zgureva, D., Conversion of coal fly ash into nanozeolite Na-X by applying ultrasound assisted hydrothermal and fusion-hydrothermal alkaline activation (2020) Sustainable Chemistry and Pharmacy, 15, art. no. 100217, DOI: 10.1016/j.scp.2020.100217.**

За първи път е представена концепцията за приложение на продукти от алкалната конверсия на въглищна пепел в технологии със значим икономически потенциал и екологичен ефект: адсорбенти, катализатори и фоточувствителни среди, мотивирано от съпоставката на характеристиките и състава на получените зеолити с изискванията, предявявани към материалите за съответните приложения. В последствие, концепцията е развита чрез задълбочени и системни изследвания в очертаните направления. Концепцията и насоките за изследване са публикувани в: **С. Бойчева, С. Митева, И. Маринов, Д. Згурева, Синтез на зеолити от въглищни пепели за адсорбция, каталитична деструкция и детекция на атмосферни замърсители, Енергиен форум 2018, 26-27 юни 2018, Международен дом на учените „Ф.Ж. Кюри”, Варна, България, Сборник с доклади, 58-72, Изд. „Научно-технически съюз на енергетиците в България, ISSN 2367-6728. Ползите**

В публикациите **Д. Згурева, С. Бойчева, Оползотворяване на летящата пепел от изгаряне на твърди горива за синтез на зеолитни материали, сп. Българска Наука, брой 75, 2015, 12-24, ISSN:1314-1031** и **Д. Згурева, С. Бойчева, ТЕЦ с нулеви емисии чрез синтез на зеолити от пепелта от въглища и прилагането им за улавяне на въглероден диоксид, XIX Научна конференция с международно участие ЕМФ 2014, 14-17 Септември 2014, Созопол, България, Сборник с доклади, т.1, 132-139, ISSN 1314-5371** е представена идеята за затворен цикъл на опазване на околната среда в ТЕЦ, изгарящи въглища за оползотворяване на въглищна пепел чрез алкална конверсия в адсорбенти на въглеродни емисии. Разгледани са ползите за подобряване на екологичните характеристики на дадена въглищна централа и технико-икономическия ефект върху процесите за очистване на димните газове. Предложената концепция е подкрепена с тестови изпитания на адсорбцията на CO₂ върху селектирани образци при 0.1 МПа в равновесни и в динамични условия – в поток от CO₂. Чрез изследване с инфрачервена спектроскопия на експонирани на CO₂ адсорбенти е установен физичен адсорбционен механизъм при тези условия. Проучванията са продължили в посока на изследване на адсорбцията на CO₂ при наляганя блиски до атмосферното и наляганята на изходящите димни газове от горивните инсталации. Установени са експерименталните условия за измерване на адсорбцията на CO₂ от зеолити от въглищна пепел чрез обемен адсорбционен анализатор Tristar II 3020. Измерванията са провеждани в 25 експериментални точки в диапазона на относително налягане $p/p_0=0,001-0,03$, където p_0 е налягането на насищане с CO₂ (3485,6769 kPa при температура 0 °C). Резултатите са публикувани в **I. Marinov, D. Zgureva, S. Boycheva, Equilibrium adsorption of carbon dioxide onto zeolite sorbents obtained from solid wastes, SCEESD, Student Conference**

“Energy efficiency and sustainable development”, 4th to 7th December 2018, University Ss Cyril and Methodius, Scopje, Macedonia, Book of Papers SCEED, 2018.

Получените обещаващи резултати от каталитичните тестове на зеолити от въглищна пепел за окисление на летливи органични съединения, провокираха следващи изследвания на възможностите за повишаване на каталитичната им активност, една от които е плазмената обработка на повърхността им за получаване на т.нар. йерархични катализатори. Модифицирането на зеолитите от въглищна пепел с микровълнова плазмена обработка се извършва с цел увеличаване на мезопорьозността и хидрофобността им, което е предпоставка за по-добра каталитична ефективност. Йерархичните зеолити показват различни текстурни параметри след обработка в радиочестотен плазмен генератор с два плазмени агента CHF_3 и SF_6 при две различни продължителности на въздействието — 30 и 60 s. Третирането с SF_6 плазма влияе отрицателно върху текстурни свойства на катализаторите, докато с CHF_3 благоприятства образуването на мезопорьозност и подобрява редуцируемостта и каталитичната активност на всички изследвани проби. Проведените UV-Vis спектрални изследвания, изследванията с рентгенова фотоелектронна спектроскопия XPS и изследванията с термо-програмируема редукция TPR показват формирането на фино диспергирани желязни оксиди от типа Fe_3O_4 и Fe_2O_3 в зеолитната структурна мрежа. Установено е, че плазмената обработка води до преразпределение на железooksидните частици върху повърхността на катализаторите, което способства за по-лесно освобождаване на кислород при обработените с плазма зеолити и благоприятства съществено реакцията на окисление по механизма на Mars–van-Krevelen. Разработването на ефективни и икономически изгодни катализатори с оползотворяване на отпадъци ще допринесе за спестяването на дефицитни суровини като благородни метали, до развитието на кръгова икономика и интелигентно управление на отпадъците.

Резултатите от това изследване са публикувани в **Boycheva, S., Zgureva-Filipova, D., Popov, C., Lazarova, H., Popova, M. Plasma-Modified Coal Fly Ash Zeolites with Enhanced Catalytic Efficiency toward the Total Oxidation of Volatile Organic Compounds as Low-Cost Substitutes for Platinum Group Metals Catalysts (2022) Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 219 (15), art. no. 2100632. DOI: 10.1002/pssa.202100632**

Една от новаторските насоки за приложение на алкално-конвертирана въглищна пепел със значим екологичен и технологичен потенциал са оптичните сензорни среди, за което липсват изследвания в научната литература и тепърва възниква научно-изследователски интерес. Това наложи провеждането на систематизирани изследвания за установяване на експерименталните процедури за получаване на тънкослойни композитни структури с оптично-активен компонент зеолит от въглищна пепел. Изследвано е влиянието на размера на зеолитните частици, продължителността на смилане за редуциране на размера им при запазване на зеолитната структура и количеството зеолит за оптимално дотиране на матрицата от ниобиев оксид. Разработени са процедури за определяне на спектралните зависимости на оптичните константи (индекс на пречупване, коефициент на екстинкция, коефициент на отражение и коефициент на трансмисия) и оптично определяне на дебелината на слоевете. Изследвана е мофрологията и структурата на тънките слоеве в зависимост от степента на легиране и размера на зеолитните частици.

Изследвано е изменението на оптични показатели при експозицията на слоевете на различни анализи. Проведените изследвания и получените резултати са описани в: **Lazarova, K., Boycheva, S., Vasileva, M., Zgureva, D., Georgieva, B., Babeva, T. Zeolites from fly ash embedded in a thin niobium oxide matrix for optical and sensing applications (2019) Journal of Physics: Conference Series, 1186 (1), art. no. 012024, DOI: 10.1088/1742-6596/1186/1/012024;**

K. Lazarova, S. Boycheva, M. Vasileva, D. Zgureva, T. Babeva, Influence of the Size of Coal Ash FAU Zeolites Used as Dopants on the Sensing Properties of Nb₂O₅ Thin Films, The 2nd Coatings and Interfaces Web Conference (CIWC 2020), Mater. Proc. 2020, 2, 3; doi:10.3390/CIWC2020-06829

Lazarova, K., Boycheva, S., Vasileva, M., Zgureva, D., Babeva, T. Effect of Milling Time on the Sensing Properties of Fly Ash Zeolite Composite Thin Films, (2021) Engineering Proceedings, 6 (1), art. no. 55, DOI: 10.3390/I3S2021Dresden-10068

6. Изследване на оползотворяването на въглищни пепели чрез алкалната им конверсия в зеолити за почистване на води и в системи за преработка на течни радиоактивни отпадъци

Изследвана е възможността за приложение на адсорбенти и йонообменници от въглищна пепел като икономически изгодна алтернатива на природни зеолити за деконтаминиране на радиоактивно замърсени води и на течни радиоактивни отпадъци. Използването на зеолити с добре изразена йонообменна способност, в случая хидросодалит, получен от въглищна пепел от ТЕЦ „Марица изток 2“, е утвърдена практика при деконтаминиране на радиоактивни течни отпадъци. Зеолитни йонообменници са прилагани за деактивиране на води и почви от радиоактивен цезий (¹³⁷Cs), стронций (⁹⁰Sr) и др. изотопи при всички големи инциденти в историята на ядрената енергетика (АЕЦ Three Mile Island през 1979 г., АЕЦ Чернобил през 1986 г. и АЕЦ Фукушима Даичи през 2011 г.). Зеолитите се инкорпорират в циментиращи и стъклообразуващи шихти за капсулиране и безопасно съхранение на радиоактивни отпадъци. След аварията, огромни количества природни зеолити са използвани за изграждане на защитни бариери, за селскостопански приложения в замърсени зони, за обеззаразяване на питейна вода, както и за извличане на радионуклиди от дренажни води в авариралите ЯЕЦ. Йонообменните механизми и капацитети са описани в: **D. Zgureva, S. Boycheva, Synthetic zeolitic ion-exchangers from coal ash for decontamination of nuclear wastewaters, Annual Conference of Bulgarian Nuclear Society, 02-05.09.2015, Sozopol, Bulgaria, BgNS TRANSACTIONS, 20 (2) 2015, 132-136, Bulgarian Nuclear Society, ISSN 1310-8727;**

Н. Йорданова, Д. Згурева, С. Бойчева, Синтез на зеолити от летяща пепел с приложение в системи за пречистване на течни радиоактивни отпадъци, ЕНЕРГИЕН ФОРУМ, 22-25.06.2016, Научно-технически съюз на енергетиците в България, Международен дом на учените „Ф.Ж. Кюри“, Варна, България, Сборник, част трета, 23-28. ISSN: 2367-6728.

Следващите три публикации допълват изследванията, представени в равностойните на монографичен труд публикации върху адсорбционните и йонообменни

характеристики на зеолити от въглищна пепел в очистването на води от органични замърсители и тежки метали.

Изследвана е адсорбционната ефективност на зеолити от различни фази, получени от въглищна пепел в широки граници на изменение на състава ѝ от различни ТЕЦ с разнообразна горивна въглищна база. Доказана е приложимостта на подхода за получаване на ефективни и икономически изгодни адсорбенти за очистване на води от широка гама твърдофазни отпадъци от горивни процеси в ТЕЦ. Всички изследвани адсорбенти се характеризират с 96 % ефективност в очистване на води от токсични багрила (тестовите са проведени с различни багрила MG, IC, MB). Моделните изследвания показват висока корелация на експерименталните данни с кинетичен модел от втори ред. Резултатите са описани в **Zgureva, D., Stoyanova, V., Shoumkova, A., Boycheva, S., Avdeev, G., Quasi natural approach for crystallization of zeolites from different fly ashes and their application as adsorbent media for malachite green removal from polluted waters (2020) Crystals, 10 (11), art. no. 1064, pp. 1-16. DOI: 10.3390/cryst10111064.**

Получени са зеолити от въглищна пепел, активирани с наночастици от магнетит и други метални оксиди, *in situ* по време на тяхната кристализация или чрез следсинтезно импрегниране, както и магнитно-активни адсорбенти чрез хибриден синтез, комбинирайки предимствата на двустъпалния синтез за постигане на висока специфична повърхност на продукта и на едностъпалния хидротермален синтез за съхраняване на магнитоактивните шпинелни оксиди (магнетит и магемит) от състава на въглищната пепел и трансфера им в зеолитната матрица, като се предотвратява окислението им до парамагнитния хематит за запазване на магнитните им отнасяния. По този начин се подобряват адсорбционните характеристики на зеолитите, повишава се каталитичната им активност за окисление по механизма на Fenton на органични замърсители във води, а магнитните им свойства спомагат за лесното извеждане на адсорбентите/катализаторите в края на процеса от очистената водна среда чрез магнитно въздействие. Изследванията са публикувани в **S. Boycheva, D. Zgureva, Conversion of coal fly ash to zeolite-based iron oxide magnetic nanocomposites, Ecological Engineering and Environment Protection, No 1, 2020, p. 30-35;**

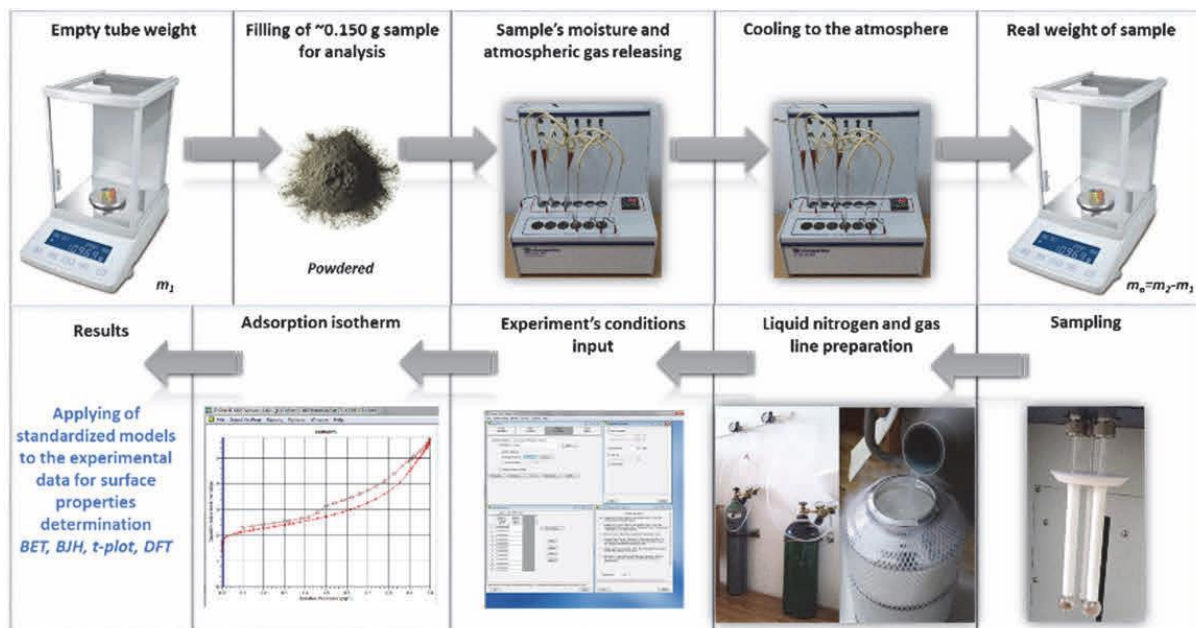
S. Boycheva, I. Marinov, D. Zgureva, S. Miteva, D. Behunová, M. Václavíková, Application of coal ash zeolites for removal of heavy metals and dyes from polluted waters, XXVIII Scientific Symposium with International Participation Situation in Ecologically Loaded Regions of Slovakia and Central Europe, 24–25. október 2019, Slovakia, Hrádok, Proceedings, pp. 89-96, ISBN 978-80-89883-10-3.

7. Анализ и приложение на методологията за експериментални и моделни изследвания на характеристиките на повърхността на адсорбенти и катализатори

Характеристиките на повърхността на твърди вещества са ключови за прилагането им като адсорбенти и катализатори. Това налага надеждно измерване на повърхностните параметри и получаване на достоверни резултати. Подборът на условията за подготовка на материалите за измерване (предварително дегазиране) и на подходящ анализ (хелий,

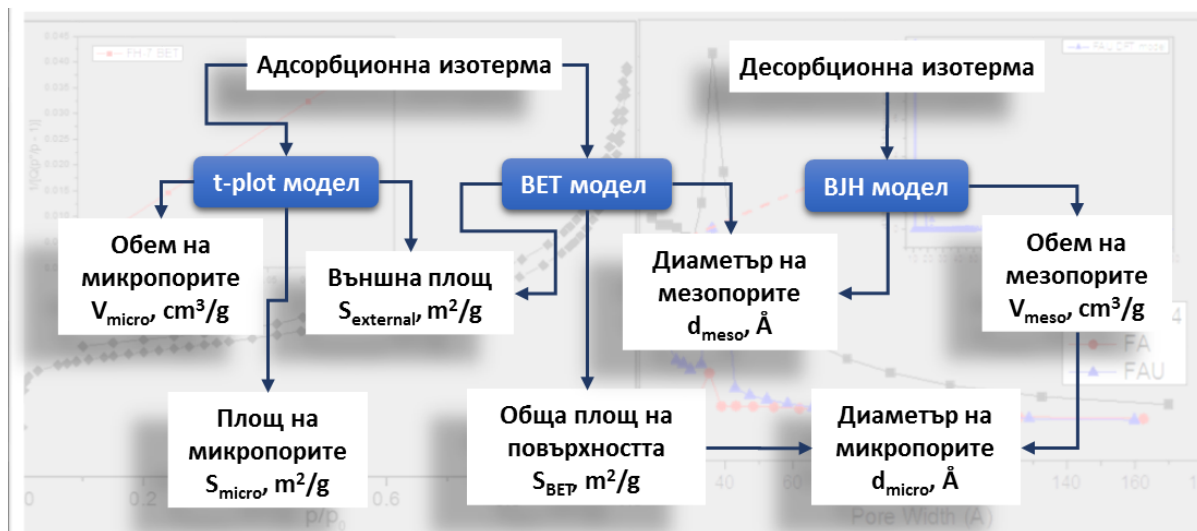
азот, въглероден диоксид), са важни за достоверността на резултатите и се определят според спецификите на всеки конкретен обект. Предвид важността на характеристиките на повърхността на зеолитите от въглищна пепел, като обект на задълбочени изследвания като катализатори и адсорбенти в приложените научни публикации, ключов момент е определянето на оптимални условия за експериментално измерване на изотермите им на N₂-адсорбция/десорбция, от които чрез прилагането на математически модели се пресмятат повърхностните параметри.

Методът за изследване на повърхностните характеристики на твърди вещества чрез адсорбция на газови молекули е стандартизиран от ISO 9277:2010, а числени пресмятания на повърхностните свойства - в ISO 14488. Въпреки прилагането на стандартизирани подходи и модели, редица фактори могат да окажат влияние върху достоверността на резултатите, особено при разработването на нови материали, за които липсват референтни данни за съпоставка. Това наложи внимателен анализ на резултатите от голям обем изследвания на различни материали за идентифициране на фактори, които влияят на адсорбционен/десорбционните измервания, включително и възможни грешки на оператора. Последователността на прилаганата експериментална процедура за измерване на повърхностни характеристики на изследваните вещества е визуализирана на фиг. 3.



Фиг. 3. Последователност на експерименталната процедура за изследване на повърхностните характеристики на адсорбенти и катализатори.

Приложимостта на стандартизирани модели към експерименталните изотерми за определяне на повърхностните характеристики е представена на фиг. 4.



Фиг. 4. Приложимост на стандартизирани модели към експерименталните изотерми за определяне на повърхностните характеристики

Анализът на методологията на измерване е обобщен и представен на международни форуми: **S. Boycheva, D. Zgureva, Experimental and numerical studies of surface properties of solids by physical adsorption technique, Proceedings of the Humboldt-Kolleg, Varna, September 18 – 21, 2019, In: Science without Borders: Alexander von Humboldt's Concepts in Today's World, (L.Taseva, R. Argirova, D. Boteva, M. L.Grilli, T. Vlad-Bubulac, Eds), 2020, pp. 154-171, Faber Publishing House, 2020, ISBN 978-619-00-1217-7;**

D. Zgureva, S. Boycheva, K. Filipov, Comparative studies on the determination of specific surface area of solids by adsorption of different gases, International Scientific Conference UNITEK'2019, 15–16 November 2019, Technical University of Gabrovo, Proceedings, University Publishing House "V. Aprilov" – Gabrovo, 2019, ISSN 1313-230X vol. III, pp. III-321-III-324.

Анализът и типизирането на N_2 -изотермите на адсорбция/десорбция на изследваните продукти от конверсията на въглищна пепел е в съответствие с актуализираната класификация на IUPAC (1985 г.), въвеждаща шест типа изотерми и четири типа хистерезисни зони, очертани от кривите на адсорбционната и десорбционната изотерми. Изходната въглищна пепел се характеризира с изотерма на N_2 -адсорбция от тип II, която е типична за непорести или макропорести материали с малка специфична повърхност. Измерените стойности за специфичната повърхност на въглищни пепели е от порядъка на $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Референтният чист синтетичен зеолит Na-X, показва изотерма на адсорбция от тип I с тясна хистерезисна област от тип H4, типична за микропорести материали, като специфичната му повърхност достига $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Изследваните зеолити от въглищна пепел от тип Na-X се характеризират с изотерми на N_2 -адсорбция/десорбция от тип IV с широка H3 хистерезисна зона, типични за материали със смесена микро-мезопореста структура, която е предимство за ускорен масопренос при адсорбционни и десорбционни процеси в съпоставка с микропорестите адсорбенти, и е предпоставка за по-нискотемпературната регенерация на адсорбентите със смесена порьозност. Присъствието на мезопори предопределя и по-висок адсорбционен

капацитет при повишени налягания. Детайлен анализ на резултатите от повърхностните изследвания на изходната суровина, референтен зеолит и на зеолити от въглищна пепел, както и промените в повърхностните характеристики на адсорбентите при плазмената им обработка са представени на редица конференции и публикувани в:

Boycheva, SV, Zgureva, DM Surface studies of fly ash zeolites via adsorption/desorption isotherms, Bulgarian Chemical Communications: vol. 48 Special Issue: A, pp.: 101-107 Published: 2016, ISSN: 0324-1130 Web of Science Accession Number: WOS:000377707900016;

Д. Згурева, С. Бойчева, Изследване на повърхностните характеристики на зеолити от летяща пепел като адсорбенти на въглеродни емисии, XX-та Научна конференция с международно участие ЕМФ 2015, 13-16 Септември 2015, Созопол, България, Сборник с доклади, т.1, 79-86, ISSN 1314-5371;

S. Boycheva, I. Marinov, D. Zgureva, C. Popov, Experimental on the microwave plasma modification onto the surface of microporous fly ash zeolite, Energy Forum, 7-10 September 2021, International House of Scientists „F.J. Curie”, Varna, Bulgaria, Conference proceeding pp. 114-123. Edition of Scientific and Technical Union of Power Engineers in Bulgaria, ISSN 2367-6728.

8. Разработване и изследване на тънкослойни среди за фотоволтаични клетки

Ефективното оползотворяване на слънчевата енергия като екологосъобразна алтернатива на производството на енергия от конвенционални горива налага усъвършенстване на фотоволтаичните панели, чрез подобряване функционирането на изграждащите ги фотоелементи, преобразуващи слънчевата енергия в електрическа. Основният използван полупроводников материал, проявяващ фотоволтаичен ефект е силицият, галиевият арсенид и др. халкогениди. Дотираният с алуминий цинков оксид (AZO) е популярен, икономически изгоден и нетоксичен материал, който намира приложение като проводяща среда с широк оптичен прозорец (пропусклива) във видимата част и близката инфрачервена област на спектъра, подходяща за фотоволтаични, фотонни и сензорни устройства и се прилага като преден прозрачен проводим електрод за тънкослойни силициеви фотоволтаични клетки. За това си приложение AZO слой трябва да е проводим и силно трансмисивен за входящата светлина. Чрез оптимизиране на морфологията на AZO слоя се постига по-висока ефективност на оползотворяване на слънчевата енергия, а от там и на фотоволтаичната клетка. В представената публикация е анализиран огромен набор от получени експериментални данни за електрическите, оптичните, структурните и морфологичните свойства на легиран с алуминий цинков оксид (Al:ZnO), т.нар. AZO тънкослойни структури. AZO слоевете са получени чрез радиочестотно разпрашаване на мишени със състав ZnO, смесен с 2 wt% Al₂O₃. Установено е, че AZO слоеве със сходни добри оптични и електрически свойства могат да бъдат получени по различни начини чрез подходящо комбиниране на параметрите на отлагане. Установено е, че при различни условия на отлагане могат да се получат слоеве с висок коефициент на трансмисия във видимата спектрална област (91 %) и добри електрични свойства

(концентрация на токоносители $N=1,86 \times 10^{20} \text{ cm}^3$ с подвижност $\mu=10-11,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). За фотоволтаични приложения, намаляването на разходите за материали и за тяхната обработка са ключови фактори в производствения процес.

Постигнатите резултати са публикувани в:

Grilli, M.L., Sytchkova, A., Boycheva, S., Piegari, A. Transparent and conductive Al-doped ZnO films for solar cells applications, (2013) Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 210 (4), pp. 748-754. DOI: 10.1002/pssa.201200547, SOURCE: Scopus.

Научни и научно-приложни приноси

Въз основа на постигнатите резултати, обобщени в публикациите, представени по показатели Г7, Г8 и З, могат да бъдат формулирани следните научни и научно-приложни приноси:

1) Разработен е вариант за модернизация на йонообменната водоподготвителна инсталация на АЕЦ „Козлодуй“ с доказана по-добра икономическа ефективност и екологосъобразност от съществуващата инсталация;

2) Доказана е възможността за подобряване на пожаробезопасността на съществуваща инсталацията за специално газоочистване в АЕЦ „Козлодуй“ чрез замяна на активния въглен с огнеупорен зеолит без необходимост от реконструкция;

3) Систематизирани са насоките за ограничаване на рисковете от дефицит на хром в конструкционни материали за основно оборудване в двуконтурни ЯЕЦ и е доказана надеждността на прилагания слабоосновен водно-химичен режим във втори контур чрез оценка на микроструктурата и състоянието на повърхността на основен конструкционен материал в контакт с топлоносител;

4) Разработен е лабораторен стенд за изследване на термохимичното съхранение на топлина от прахообразни и гранулирани порести материали. Чрез проведени изследвания е доказана възможността за оползотворяване на въглищна пепел за получаване на икономически изгодни и екологосъобразни среди за ефективно термохимично съхранение на топлина в цикли на адсорбция/десорбция на вода с енергийна плътност, съизмерима с установената при търговски аналози, произведени от чисти изходни суровини;

5) Въз основа на проучванията върху механизма и условията за оползотворяване на въглеродни емисии чрез метаниране, са проведени изследвания на хемисорбцията на въглероден диоксид при повишено налягане върху бифункционални адсорбент/катализатори, получени с оползотворяване на въглищна пепел, като е

доказан механизъм на метаниране на CO₂ с доставка на водород за процеса от киселинните центрове в зеолитните структури;

6) Доказана е приложимостта на технологичния подход за оползотворяване на въглищна пепел чрез алкална конверсия в широк диапазон на изменение на химичния и фазовия ѝ състав, пробонабрана от множество енергийни обекти с разнообразна горивна база, както и за оползотворяване на депонирана въглищна пепел. Продуктите на алкална конверсия на различна по състав и произход въглищна пепел, получени при оптимални процесни параметри, са приложими като ефективни адсорбенти и йонообменници в очистването на води от тежки метали, органични съединения и радиоактивни изотопи;

7) Разработена е надеждна експериментална и моделна методология за изследване на характеристиките на повърхността (специфична повърхност, среден диаметър и разпределение по размер на микро- и мезопори, свободен обем, външна повърхност и др.) на нови сложни по състав и текстура материали, получени с оползотворяване на отпадъци, за надеждна оценка на приложимостта им като адсорбенти и катализатори;

8) Разработени са хибридни процедури на алкална конверсия на въглищна пепел и за следсинтезно модифициране за подобряване на енергийната ефективност на преработката ѝ и за повишаване на каталитичната активност и адсорбционна ефективност на получените продукти, както и за придаване на магнитни свойства на адсорбенти и катализатори за лесното им технологично извеждане от обработваните среди;

9) Чрез систематизирани експериментални изследвания са установени оптималните условия за получаване на висококачествен нанокристален зеолит Na-X чрез двустъпален алкален синтез и ултразвукова хомогенизация с благоприятни повърхностни характеристики и хомогенно разпределение на железooксидните фази, трансферирани от изходната пепел, предопределящи висока каталитична активност;

10) Установена е термодинамична последователност при процесите на алкална конверсия на въглищна пепел и са очертани зоните на кристализация на различни зеолитни фази от един и същ състав на изходната суровина при изменение на параметрите на процеса;

11) Предложена е възможност за подобряване на функционалността и себестойността на силициеви фотоволтаични клетки чрез прилагане на повърхностни тънкослойни електроди от легиран с алуминий цинков оксид, нетоксичен, екологосъобразен и икономически изгоден материал, като са установени условията за получаването му в тънкослойни структури с висока оптична трансмисивност и ниска резистивност.

**Abstract and author reference for scientific contributions
of the publications equivalent to a monographic work
Indicator B of the requirements for achieving the academic position
"Professor",
Higher Education Field 5: Technical sciences, Professional Field 5.4 Energetics,
Scientific speciality "Thermal and nuclear power plants"**

Prof. Dr. Eng. Silviya Boycheva

According to indicator B, 15 publications, equivalent to a monographic work, referenced in Scopus and/or Web of Science databases are presented.

The publications are thematically united under the title **"Utilization of ash from coal-fired thermal power plants (TPP) by alkaline conversion in zeolites with applications in systems for capturing carbon emissions, destruction and detection of atmospheric pollutants, thermal energy storage and water purification"**. The publications presented include the results of in-depth scientific research on the environmental impact of fossil fuel combustion and the study of technological solutions to improve the environmental performance of coal-fired power plants. Research is aimed at the development of technologically feasible and economically advantageous approaches with significant ecological benefits for the utilization of the raw material resource of solid waste from combustion processes and limiting their landfilling by processing them into (1) carbon dioxide adsorbents; (2) efficient catalytic systems for thermal oxidation of volatile organic compounds (VOCs); (3) active media in optical sensors for detection of atmospheric pollutants (4) adsorbents and catalysts for purification of industrially polluted waters from heavy metal and organic pollutants; (5) media with high energy density for thermochemical storage of heat through charge and discharge cycles based on physical endothermic desorption/exothermic adsorption of water.

The processing of coal ash into zeolites achieves the following results:

- Conversion of coal ash with complex and varying composition and structure into a defined alumino-silicate material (zeolite phase), allowing control of the properties of the products;
- More than 40-fold increase in the specific surface area of the product – high values of the specific surface area are key factor for all processes and phenomena occurring at the solid/fluid interface (adsorption, catalytic processes);
- micro-mesoporous structure with a defined pore size that allows the retention of gas molecules of a certain size. This is a big advantage of coal ash zeolites compared to

microporous pure zeolites due to accelerated mass transfer processes and lower temperature regeneration of adsorbents;

- Leaching of harmful components is reduced when the material is in contact with fluids. Coal ash contains a wide range of metal microcomponents, including heavy metals, which infiltrate into the soil and groundwater during its disposal. In the zeolitization of ash, the microcomponents are blocked in the structural framework of the zeolite;
- Environmental benefits: less deposited ash, preservation of natural aluminosilicate and zeolite resources, development of economically advantageous and effective adsorbents and catalysts.

The mechanism of coal ash zeolitization consists in the alkaline dissolution of the aluminosilicate components from the raw ash, the formation of a hydrogel from silica and alumina components, and hydrogel crystallization on the insoluble particles from the ash, which take place as crystallization centers. The mechanism of coal ash zeolitization is presented schematically in Figure 1.

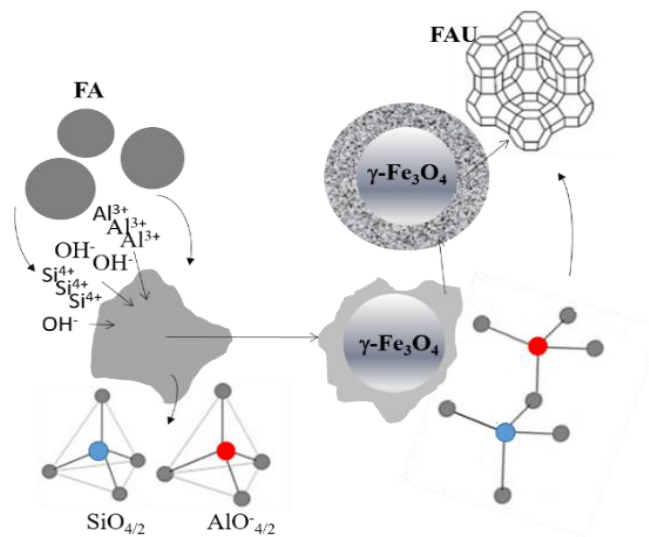


Fig. 1. Mechanism of zeolitization of coal ash.

The aim of the performed studies is the conversion of coal ash into zeolite Na-X, an analogue of a rare natural mineral faujasite (FAU) with many industrial applications in the separation and purification of gases and liquids, as well as as a catalytic support due to its high specific surface area and large micropore diameter (7.3 Å). The spatial bonding of the main structural units (sodalite cages) building the zeolite X framework create the so-called super-cage, allowing to retain in its pores the molecules in a wide range of their diameters. The highest CO_2 adsorption potential was reported for zeolite 13X, which is a commercial FAU prototype obtained from pure raw materials.

The studies covered by the publications equivalent to a monographic work are structured as presented schematically in Fig. 2.

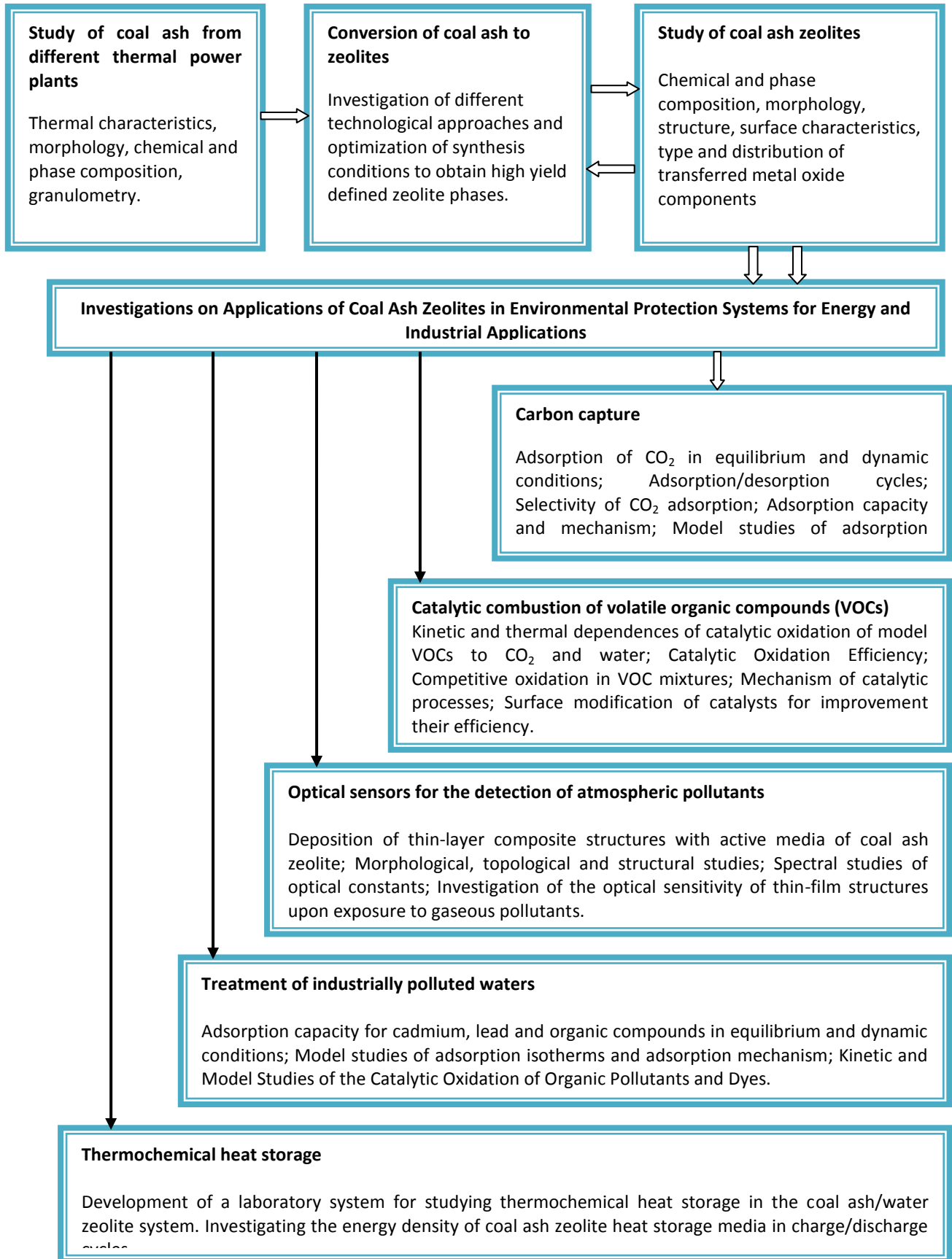


Fig.2. Structure of studies in publications equivalent to a monographic work.

1. Studies of coal ash from different thermal power plants

Coal ashes sampled from the electrostatic precipitators of four large combustion plants in Bulgaria: TPP "Maritsa Iztok 2", TPP "AES Galabovo", TPP "Contour Global", TPP "Maritsa 3"-Dimitrovgrad, burning coal from mines Mini "Maritsa East", Mini "Marishki basin" and coal mixtures were thoroughly studied. Their chemical composition was investigated by combining the capabilities of classical silicate analysis, atomic emission spectroscopy and energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) of integral and individual ash particles. From the point of view of the utilization of fly ash from coal combustion, according to the international crystallographic standard ASTM C618, two classes are defined: class C ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50 \text{ wt}\%$) and class F ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70 \text{ wt}\%$), which distinguish the high-calcium and low-calcium coal ashes. High-calcium coal ash is characterized by self-cementing ability and is used in the production of building materials. In the present study, it was found that the coal ash of lignite is classified as class F according to the international standard ASTM C618, because $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70 \text{ wt}\%$. The results for the chemical composition of ash from different TPPs show a similar aluminosilicate yield (above 70 wt %), and differ significantly in the content of CaO and iron oxides (Fe_2O_3). The ash from TPP "Maritsa 3"-Dimitrovgrad contains more CaO and less iron, while the ash from TPP "AES Galabovo" is enriched in iron oxides and contains twice as little CaO. According to the CAN/CSA A3001-03 standard, which imposes more precise classification in terms of CaO content, the ash from TPP "Maritsa 3"-Dimitrovgrad can be categorized as having an average calcium content and referred to the intermediate class CI. In the following studies, a significant influence of the content of calcium and iron components, transferred from the raw ash in the composition of the zeolites, on their adsorption capacity to CO_2 was found. The phase composition of ash samples from different thermal power plants was investigated by X-ray diffraction (XRD). X-ray analyses show a mixed amorphous-crystalline structure. For all studied samples, the presence of crystalline phases such as Quartz, ($\alpha\text{-SiO}_2$), Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and Magnetite ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) was found. Specificities are established in relation to the calcium-containing crystalline phases, and in some of the samples calcium is included in the the aluminosilicate mineral phase Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (AES Galabovo TPP, Contour Global TPP), and in others - is registered as Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (TPP "Maritsa East 2") or as Calcite (CaCO_3) or Calcium hydroxide, (Ca(OH)_2) (TPP "Maritsa 3"-Dimitrovgrad). X-ray diffractograms of coal ash from TPP "AES Galabovo" and TPP "Maritsa 3"-Dimitrovgrad are presented in Fig. 3. Diffractograms of reference crystalline phases were presented for comparison. Upon studying the zeolitization, it was found the ratio between the amorphous and crystalline aluminosilicate components in the raw ash is an essential parameter for the degree of zeolitization and the zeolite yield. Crystalline aluminosilicate phases are alkaline-resistant and to be dissolved in the reaction mixtures, a two-stage thermal treatment with a preliminary fusion stage (two-stage synthesis) is required. Amorphous aluminosilicates are easily dissolved in an alkaline medium at mild temperatures. For this reason, the amorphous/crystalline ratio of coal ash was

investigated by deconvolution of the experimental diffractograms. It varies from 0.8 to 2.25 depending on the specifics of the combustion plant.

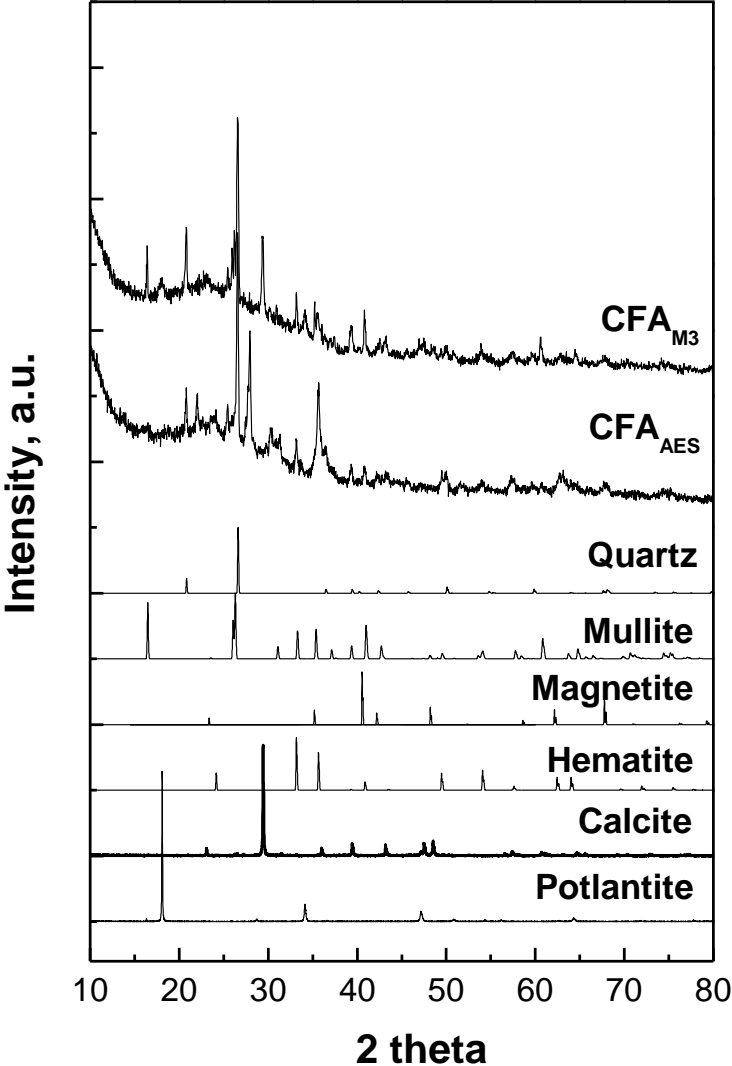


Fig. 3. XRD of coal ash: CFA_{AES} (from TPP "AES Galabovo"), CFA_{M3} (TPP "Maritsa 3"-Dimitrovgrad)

The morphology of fly ash particles was investigated by scanning electron microscopy (SEM). The ash particles are micro-sized, with a morphology dependent on the ash cooling rate and the carbonate content of the coal. Typical SEM images of coal ash particles are presented in Fig. 4.

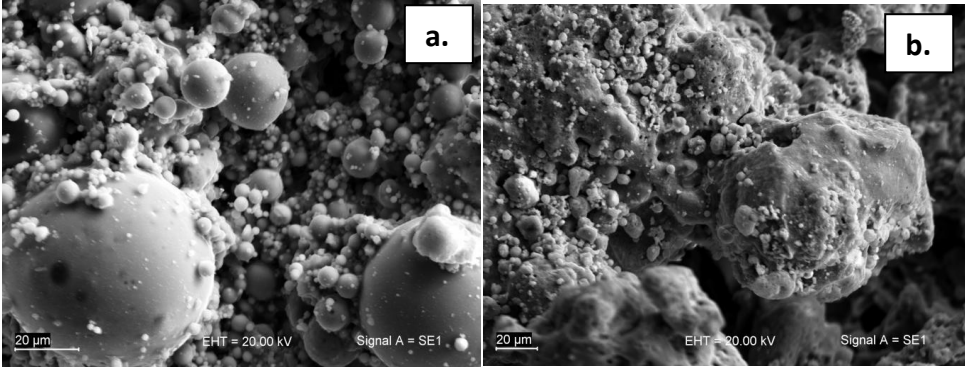


Fig. 4. Scanning electron microscope images of coal ash from TPP Maritsa 3-Dimitrovgrad (a) and TPP AES Galabovo (b)

Results on studies of the chemical and phase composition of coal ashes are published in:

Boycheva, S., Zgureva, D., Vassilev, V. Kinetic and thermodynamic studies on the thermal behaviour of fly ash from lignite coals (2013) Fuel, 108, pp. 639-646;

S. Boycheva, D. Zgureva, M. Václavíkov, Y. Kalvachev, H. Lazarova, M. Popova, Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation, Journal of Hazardous Materials 361 (2019) 374–382;

M. Popova, S. Boycheva, H. Lazarova, D. Zgureva, K. Lazar, A. Szegedi, VOC oxidation and CO₂ adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites, Catalysis Today 357 (2020) 518–525;

S. Boycheva, D. Zgureva, H. Lazarova, M. Popova, Comparative studies of carbon capture onto coal fly ash zeolites Na-X and Na-Ca-X, Chemosphere 271 (2021) 129505

The kinetics and thermodynamic characteristics of physical and physicochemical processes occurring during thermal treatment of fly ash from lignite, sampled from the electrostatic precipitators of the largest thermal power plant in the Republic of Bulgaria, TPP "Maritsa East 2", were investigated. Elucidation of the optimal thermal treatment regimes is essential for the development of efficient technologies for the utilization of coal ash. The research was carried out by differential thermal analysis (DTA) at different heating rates. The obtained experimental thermograms are divided into three thermal zones: up to 200 °C, 200–675 °C and 675–950 °C, where the following thermal effects were registered:

first zone – endothermic effect due to the desorption of moisture and gases;

second zone – two exothermic effects related to the chemical oxidation of magnetite in the composition of the ash;

third zone – endothermic effect associated with vitrification of the amorphous aluminosilicates from the composition of the ash. The surface and bulk activation energy of the phase transition of the magnetite-hematite transformation was determined from the obtained kinetic dependences. The enthalpy ΔH and entropy ΔS of the registered thermal effects were calculated from the area of the measured thermal effects. The results of the performed studies are published in the following publication:

Boycheva, S., Zgureva, D., Vassilev, V. Kinetic and thermodynamic studies on the thermal behaviour of fly ash from lignite coals (2013) Fuel, 108, pp. 639-646

2. Conversion of coal ash to zeolites

The synthesis of zeolites from coal ashes from the electrostatic precipitators of the largest coal-fired power plants in Bulgaria burning local lignite coal TPP "Maritsa Iztok 2", TPP "AES Galabovo", TPP "Contour Global Maritsa Iztok 3", TPP "Maritsa 3", Dimitrovgrad was studied through three laboratory procedures: hydrothermal synthesis, two-stage hydrothermal synthesis with preliminary alkaline melting and atmospheric crystallization. Two techniques

of homogenization of the reaction mixtures were applied: magnetic and ultrasonic homogenization. The laboratory synthesis procedures are schematically presented in Fig. 5.

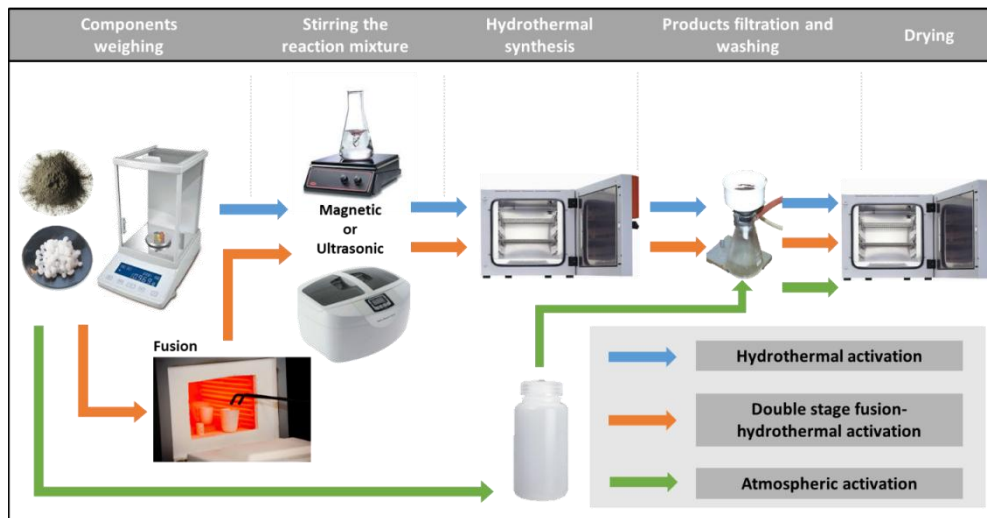


Fig. 5. Laboratory procedures of zeolite synthesis from coal ash.

The technological sequence and conditions of alkaline conversion of coal ash into zeolite is described in: **Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, H., Lazarova, K., Popov, C., Babeva, T., Popova, M. Processing of high-grade zeolite nanocomposites from solid fuel combustion by-products as critical raw materials substitutes (2020) Manufacturing Review, 7, art. no. 22.**

In all laboratory procedures, alkaline activator and coal ash samples are weighed and mixed in a specific ratio on an analytical balance. In classical hydrothermal activation, a fixed volume of distilled water is added to the resulting reaction mixture, closed in a reaction vessel, homogenized by continuous magnetic stirring or ultrasonically, and subjected to thermal treatment at an elevated temperature for a certain duration. In the two-stage synthesis, the weighed reaction mixtures of coal ash and alkaline activator are subjected to alkaline melting in nickel crucibles at a temperature not lower than 550 °C, provided by a muffle furnace. The sintered products are crushed and dispersed in water, homogenized and subjected to hydrothermal activation in a closed vessel. The powdered product is removed by filtration, washed and dried before subsequent tests. In atmospheric self-crystallization, mixtures of coal ash, distilled water and alkaline activator are prepared in a weight ratio, which are homogenized and left under atmospheric conditions for a long period until zeolitization is achieved.

The synthesis of coal ash zeolites is controlled by varying the coal ash/alkaline activator ratio, type of alkaline activator, additives, temperature and duration of the hydrothermal activation, alkali melting temperature, type and duration of the homogenization.

The highest yield of zeolite phase, exceeding 90 % relatively to the aluminosilicate components in the raw ash, was achieved by a two-stage synthesis with preliminary alkaline

melting and subsequent hydrothermal synthesis, applying ultrasonic homogenization between the two synthesis stages: **Popova, M., Boycheva, S., Lazarova, H., Zgureva, D., Lázár, K., Szegedi, Á., VOC oxidation and CO₂ adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites (2020) *Catalysis Today*, 357, pp. 518-525.**

The most economically advantageous and environmentally compatible is the technique of atmospheric crystallization without any energy consumption, studied in: **Zgureva, D., Boycheva, S., Behunová, D., Václavíková, M. Smart- And Zero-Energy Utilization of Coal Ash from Thermal Power Plants in the Context of Circular Economy and Related to Soil Recovery (2020) *Journal of Environmental Engineering (United States)*, 146 (8), art. no. 04020081.**

3. Studies of coal ash zeolites

The alkaline conversion products of the coal ash samples were investigated with a number of instrumental techniques: morphology – scanning electron microscopy (SEM); structure – X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR); chemical composition – inductively coupled plasma (ICP), atomic absorption spectroscopy (AAS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); thermal stability – thermogravimetry and differential thermal analysis; chemically bonding states – Mössbauer spectroscopy, etc. The zeolite phases were identified using available databases of zeolite reference diffractograms (International Zeolite Association (IZA)). The alkaline conversion products of the coal ash were investigated by X-ray diffraction (XRD) to establish the type of zeolite phase produced. Diffractograms of the zeolitized coal ashes reveal the main reflections of a zeolite phase of the Na-X type. The structural features of zeolite Na-X are presented in **Boycheva, S., Zgureva, D., Barbov, B., Kalvachev, Y. Synthetic micro- and nanocrystalline zeolites for environmental protection systems (2015) *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security*, pp. 443-450.**

In the products obtained by hydrothermal activation and atmospheric crystallization, the reflexes of the stable crystalline phases from the raw material - quartz and anorthite are preserved, while in the zeolites obtained by two-stage synthesis, the peaks of these phases are not detected on the experimental diffractograms. The reflexes of the iron oxide phases (hematite, α -Fe₂O₃ and magnetite, γ -Fe₃O₄) are manifested in all samples, regardless of their preparation method, but in those obtained by two-stage synthesis, α -Fe₂O₃ predominates, due to the high-temperature oxidation of γ -Fe₃O₄ at the alkaline fusion stage, which can be found in the publications: **Zgureva, D., Boycheva, S., Behunová, D., Václavíková, M. Smart- And Zero-Energy Utilization of Coal Ash from Thermal Power Plants in the Context of Circular Economy and Related to Soil Recovery (2020) *Journal of Environmental Engineering (United States)*, 146 (8), art. no. 04020081.**

Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, H., Popova, M. Comparative studies of carbon capture onto coal fly ash zeolites Na-X and Na-Ca-X (2021) *Chemosphere*, 271, art. no. 129505.

Boycheva, S., Zgureva, D., Václavíková, M., Kalvachev, Y., Lazarova, H., Popova, M. Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation (2019) Journal of Hazardous Materials, 361, pp. 374-382. Boycheva, S.,

Zgureva, D., Lazarova, K., Babeva, T., Popov, C., Lazarova, H., Popova, M. Progress in the utilization of coal fly ash by conversion to zeolites with green energy applications (2020) Materials, 13 (9), art. no. 2014 .

Typical X-ray diffraction patterns of zeolite Na-X from coal ash and a reference zeolite X obtained from pure starting materials are presented in Fig. 6.

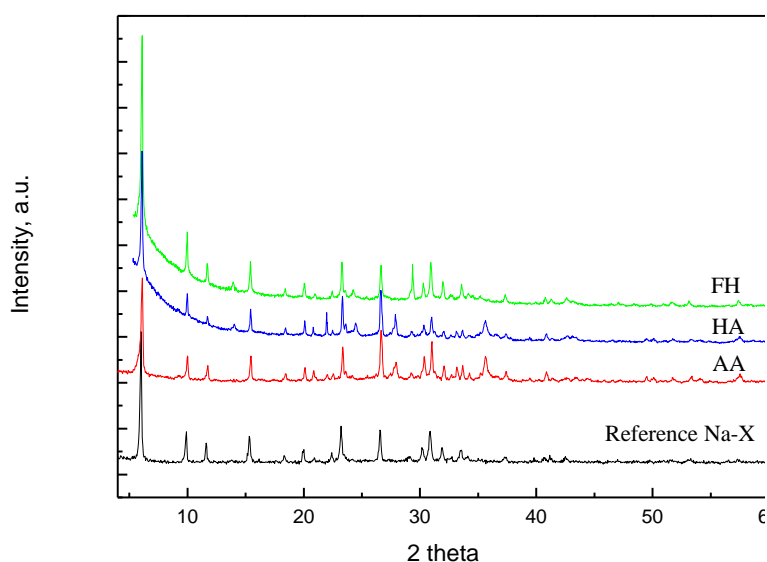


Fig. 6. XRD of zeolite Na-X from coal ash prepared by two-step synthesis (FH), hydrothermal activation (HA) and atmospheric crystallization (AA), as well as of the reference zeolite FAU (Reference Na-X).

Morphological studies of coal ash zeolites from different TPPs were carried out by scanning electron microscopy (SEM) in comparison with a reference sample, and the typical hexaoctahedral crystallites of the Na-X type phase were observed, although irregularly shaped compared to pure zeolite. The size of the crystallites and the degree of their agglomeration depend on the applied laboratory synthesis scheme and the type of homogenization of the reaction mixtures. Zeolite samples synthesized by atmospheric crystallization are composed of agglomerates, while those obtained by hydrothermal and two-stage synthesis are characterized by discrete morphology. Ultrasonic homogenization leads to the obtaining of nanocrystalline zeolites, while magnetic stirring - to microcrystalline structures. In zeolites obtained by ultrasonic homogenization, a fine nanocrystalline morphology is established, which provides a larger external surface area of the crystallites, which favors the adsorption and catalytic applications of these materials. Results and SEM images are presented in: **Zgureva, D., Boycheva, S., Behunová, D., Václavíková, M. Smart- And Zero-Energy Utilization of Coal Ash from Thermal Power Plants in the Context of Circular Economy and Related to Soil Recovery (2020) Journal of Environmental Engineering (United States), 146 (8), art. no. 04020081;**

Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, H., Popova, M. Comparative studies of carbon capture onto coal fly ash zeolites Na-X and Na-Ca-X (2021) Chemosphere, 271, art. no. 129505;

Kalvachev Y., Zgureva D., Boycheva S., Barbov B., Petrova N., Synthesis of carbon dioxide adsorbents by zeolitization of fly ash (2016) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 124 (1), pp. 101 – 106 DOI: 10.1007/s10973-015-5148-1.

Typical SEM images of reference FAU zeolite and coal ash Na-X zeolite obtained by different synthesis procedures are presented in Fig. 7.

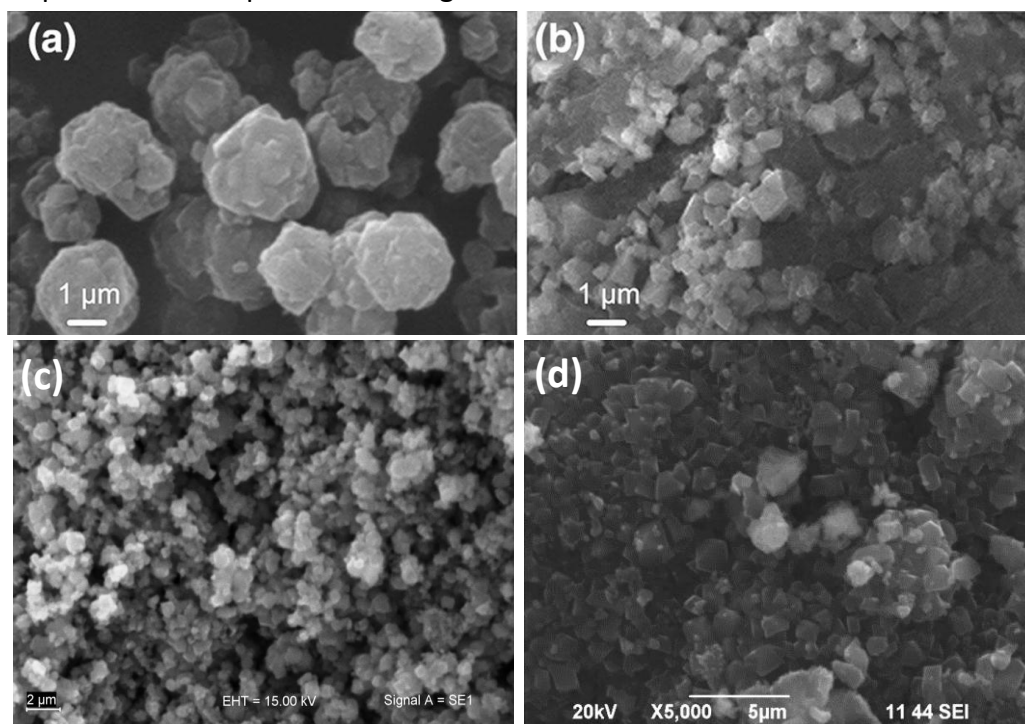


Fig. 7. SEM images of reference zeolite X (a), Na-X zeolites obtained by two-step synthesis with magnetic (b) and ultrasonic homogenization (c) and atmospheric crystallization (d).

Surface characteristics of coal ash zeolites predetermine their application as CO₂ adsorbents and catalysts for the oxidation of volatile organic pollutants. The studies were performed with N₂-adsorption/desorption with a volumetric gas analyzer, according to the ISO 9277:2010 standard, and adsorption/desorption isotherms were constructed at cryogenic temperature. Standardized Brunauer-Emmett-Teller (BET), t-plot and Barrett-Joyner-Helenda (BJH) models were applied to the experimental isotherms to calculate specific surface area (SSA, m²/g), micropore area (S_{micro}, m²/g), external surface area (S_{external}, m²/g), micropore volume (V_{micro}, cm³/g), mesopore volume (V_{meso}, cm³/g) and average pore width (Å). Typical experimental adsorption/desorption isotherms of coal ash zeolites are presented in Fig. 8. The isotherms of all coal ash zeolites refer to type IV according to the IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1985) classification, describing an H3-shaped hysteresis loop typical of materials with a mixed micro-mesoporous texture. BJH-pore size distribution functions show the largest proportion of pores with a diameter of about 40 Å for all zeolites. The samples with increased calcium content are characterized by the formation of mesopores with a larger diameter (about 60 Å). The conversion degree of the raw ash into

Na-X zeolite was calculated as a ratio of the specific surface area of coal ash zeolite to the specific surface area of a reference FAU measured under the same conditions. The highest specific surface area of nearly 500 m²/g was achieved for the ash processing products from the TPP "AES Galabovo", due to the highest amorphous aluminosilicate component in its composition.

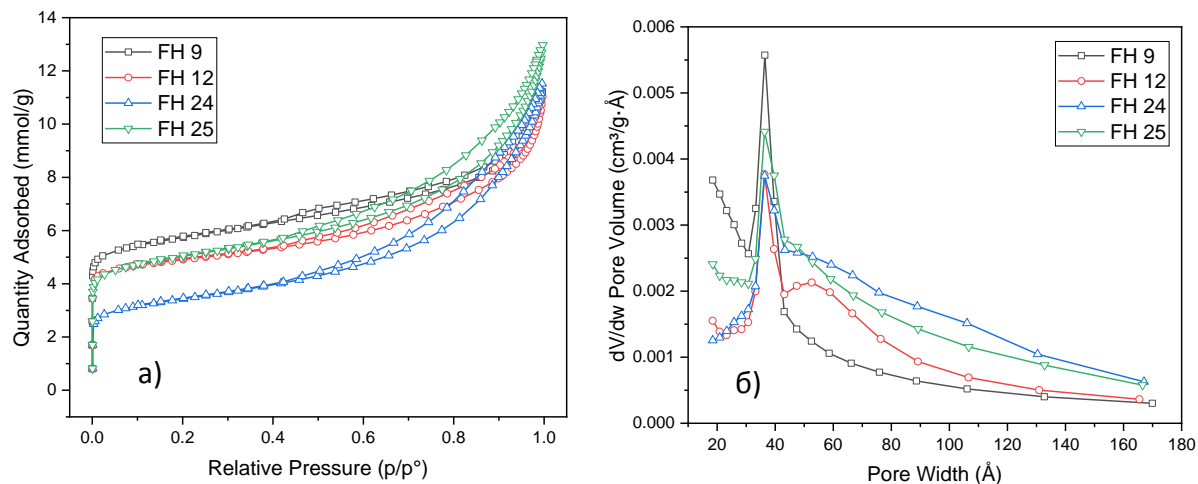


Fig. 8. Typical isotherms of N₂-adsorption/desorption (a) and BJH-pore size distribution of zeolites (b) obtained from coal ash from TPP "AES Galabovo" (FH 9) and TPP "Maritsa 3", Dimitrovgrad (FH 12, FH24, FH 25).

Homogenization of the reaction mixtures by sonication instead of magnetic stirring increases the ratio of $S_{\text{extr}}/S_{\text{BET}}$ external specific surface area to the total specific surface area, due to the achievement of submicron product granulometry, which favors mass transfer processes. Results of the surface characteristics studies of coal ash zeolites are published in publications: **Boycheva, S., Zgureva, D., Václavíková, M., Kalvachev, Y., Lazarova, H., Popova, M. Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation (2019) Journal of Hazardous Materials, 361, pp. 374-382;**

Popova, M., Boycheva, S., Lazarova, H., Zgureva, D., Lázár, K., Szegedi, Á. VOC oxidation and CO₂ adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites (2020) Catalysis Today, 357, pp. 518-525;

Zgureva, D., Boycheva, S. Experimental and model investigations of CO₂ adsorption onto fly ash zeolite surface in dynamic conditions (2020) Sustainable Chemistry and Pharmacy, 15, art. no. 100222.

The macrocomponent chemical composition of coal ash zeolites was investigated by energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX) integral and of individual particles, and the elemental one by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The increase in the specific surface area and the yield of zeolite Na-X are directly related to the increase in the amorphous content in the coal fly ash, due to the higher alkaline resistance of the crystalline phases of the ash composition compared to the amorphous components. A

similar dependence is also found for the proportion of micropores in the synthesized samples. It was found that the chemical composition of the starting ash does not affect the type of the obtained zeolite phase in the range of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ from 1.5 to 2.3. From all investigated raw materials, under comparable synthesis conditions, a Na-X zeolite phase is obtained. The content of Si and Al in the coal ash zeolites is comparable to that of the reference composition of zeolite FAU, but a deficit of Na^+ ions is found, at the expense of the incorporation of ions and oxide particles of iron and calcium, as well as a large range of metal ultramicrocomponents in the structural matrix of ash zeolite in contrast to pure synthetic zeolites. Studies on the composition of coal ash zeolites have been published in:

Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, H., Lazarova, K., Popov, C., Babeva, T., Popova, M. Processing of high-grade zeolite nanocomposites from solid fuel combustion by-products as critical raw materials substitutes (2020) *Manufacturing Review*, 7, art. no. 22;

Boycheva, S., Zgureva, D., Barbov, B., Kalvachev, Y. Synthetic micro- and nanocrystalline zeolites for environmental protection systems (2015) *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security*, pp. 443-450;

Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, K., Babeva, T., Popov, C., Lazarova, H., Popova, M. Progress in the utilization of coal fly ash by conversion to zeolites with green energy applications (2020) *Materials*, 13 (9), art. no. 2014.

The thermal stability of the products of alkaline conversion of coal ash is of importance for their applicability as CO_2 adsorbents related to their thermal regeneration, as catalysts for catalytic combustion (oxidation) of VOCs, and also in their application as media for thermochemical heat storage. The thermal characteristics of coal ash zeolites were investigated by thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTG). TG-DTG functions of the investigated materials are typical for zeolites, and the established mass losses are due to the dehydration of accumulated moisture on the surface and in the pores of the materials. The mass loss process starts at about 30 °C and ends at about 350 °C. In comparison with a reference FAU, for coal ash zeolites the thermal peaks are shifted to lower temperatures, due to the difference in the textural characteristics of the two materials – a microporous structure for FAU and a mixed micro-mesoporous structure for the products of coal ash zeolitization. This is an advantage of coal ash zeolites in charge cycles of thermochemical heat storage that will occur at lower temperatures. Thermal stability of the studied materials over 700 °C was established.

Results of the performed studies are published in: **Kalvachev Y., Zgureva D., Boycheva S., Barbov B., Petrova N., Synthesis of carbon dioxide adsorbents by zeolitization of fly ash (2016) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124 (1), pp. 101 – 106, DOI: 10.1007/s10973-015-5148-1.**

4. Carbon capture studies

Applicability of coal ash zeolites for CO_2 capture is obeyed by their surface characteristics, as the dynamics and capacity of adsorption processes strongly depend on the gas/solid interface. It is also important to study the influence of CaO content on the adsorption

capacity of coal ash zeolites for capturing carbon dioxide, the mechanism of CO₂ adsorption (physical adsorption or chemisorption), the selectivity and the conditions for their thermal regeneration. The increased content of Ca-ions in the zeolite matrix improves the adsorption capacity to CO₂, due to the additional electrostatic retention of CO₂ molecules by calcium ions and the strengthening of acid-base interactions. The content of iron oxides is also essential in the application of these materials as CO₂ adsorbents. In this regard, comparative studies have been carried out on the surface characteristics and CO₂ capture potential of zeolites with high specific surface area and different calcium and iron content.

Studies of Equilibrium CO₂ Adsorption on Coal Ash Zeolite at Near Atmospheric Pressure

The adsorption capacity to CO₂ of coal ash zeolites with different calcium contents was investigated under equilibrium and dynamic conditions. Equilibrium adsorption was measured in a Tristar II 3020 system, Micromeritics, with pure CO₂ working gas at 0 °C. Adsorption isotherms were built as a function of the equilibrium adsorbed amount of CO₂ and the relative pressure $p/p_0=0.001-0.030$, where p_0 is the saturation pressure of CO₂ at 0 °C. The adsorption isotherms were described by measurements at 25 experimental points and were mathematically computed by applying the Langmuir model, which is referred to monolayer adsorption of gas molecules on localized adsorption centers uniformly distributed on the solid surface. A progressive adsorption of CO₂ was found with increasing pressure up to 105 kPa. CO₂ capture is fast at low pressure values associated with filling of the micropores in the zeolites, followed by continuous adsorption in the mesopores at higher pressures. The model isotherms describe the experimental ones with a high correlation coefficient ($R^2>0.99$) indicating a homogeneous distribution of adsorption centers in the coal ash zeolites. Установява се прогресивна адсорбция на CO₂ с нарастване на налягането до 105 kPa.

The highest value of the equilibrium adsorption capacity for CO₂ at 104 kPa was measured for samples synthesized by two-step synthesis from medium-calcium ash from TPP “Maritsa 3” Dimitrograd, followed by those obtained from low-calcium ash from TPP “AES Galabovo”. The equilibrium adsorption capacity of CO₂ reaches 3.205 mmol/g zeolite (141 mg/g), exceeding the measured values for the reference zeolite FAU. In Fig. 9 experimental and model isotherms of CO₂ adsorption by coal ash zeolite are presented.

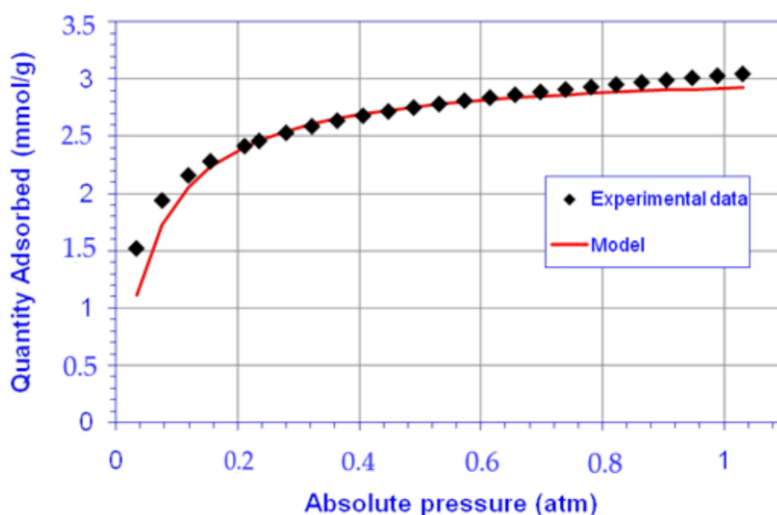


Fig. 9. Experimental and model Langmuir isotherm of CO₂ adsorption by coal ash zeolite.

Experimental studies of CO₂ adsorption/desorption on coal ash zeolites under dynamic conditions.

Studies of CO₂ adsorption on coal ash zeolites under dynamic conditions have been carried out. The experimental setup is presented in Fig. 10.

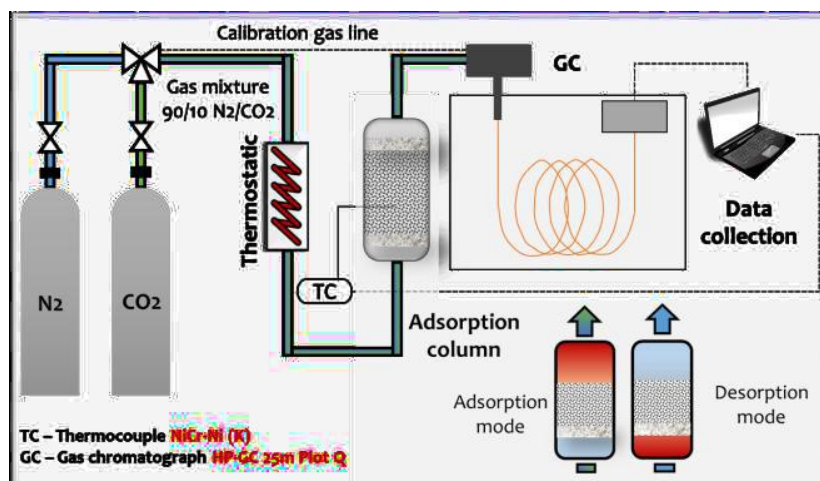


Fig. 10. System for laboratory studies of dynamic adsorption of CO₂ by coal ash zeolites.

CO₂/N₂ gas mixture containing 3 vol.% CO₂ was passed to the zeolite samples at a flow rate of 30 ml min⁻¹. The outlet gas stream was analyzed on-line by a GC TCD gas chromatograph. Curves of dynamic CO₂ adsorption on the investigated coal ash zeolites were measured.

The affinity for moisture absorption is the main technological disadvantage in the application of zeolites as adsorbents, related to the increased energy requirements for the pre-drying process. Water vapor is a major component of flue gases, which results from the oxidation of hydrogen and hydrocarbons or is released from the moisture content of fuels. Zeolites have a strong affinity to retain polar water molecules that fill the pores of their structural network under atmospheric conditions. When investigating zeolites as adsorbents for carbon dioxide capture, it is of particular importance to elucidate the competitive adsorption in the CO₂/H₂O system. However, recently reported studies show that the moisture content of gas streams up to 20 vol. % does not hinder, but enhances CO₂ capture by zeolites. Experiments were also conducted on the selectivity of CO₂ adsorption in the presence of water vapor in the gas stream containing 3 vol % CO₂ and an additional 1 ml min⁻¹ of water vapor at a total flow rate of 30 ml min⁻¹. The present studies also confirm that equal volume ratios of water and carbon dioxide in the treated gas do not impair the adsorption of CO₂ on coal ash zeolites. In Fig. 11. dynamic adsorption curves of coal ash zeolites to pure CO₂ and in a CO₂/H₂O mixture are presented. The highest CO₂ adsorption capacity under dynamic conditions was again measured for zeolites from medium-calcium ash from TPP Maritsa 3, Dimitrovgrad, followed by those obtained from low-calcium ash from TPP AES Galabovo. This observation is explained by the ability of Ca²⁺-ions to adsorb

larger amounts of CO₂ compared to Na⁺-ions, which provoked the in-depth study of the mechanism of CO₂ capture in Na-X and Na-Ca-X zeolites. The results of the study of the competitive adsorption of CO₂ by coal ash zeolites in the presence of H₂O reveal that, despite the strong affinity of the zeolites for water molecules, the presence of moisture in the gas stream does not significantly impair the preferential adsorption of CO₂.

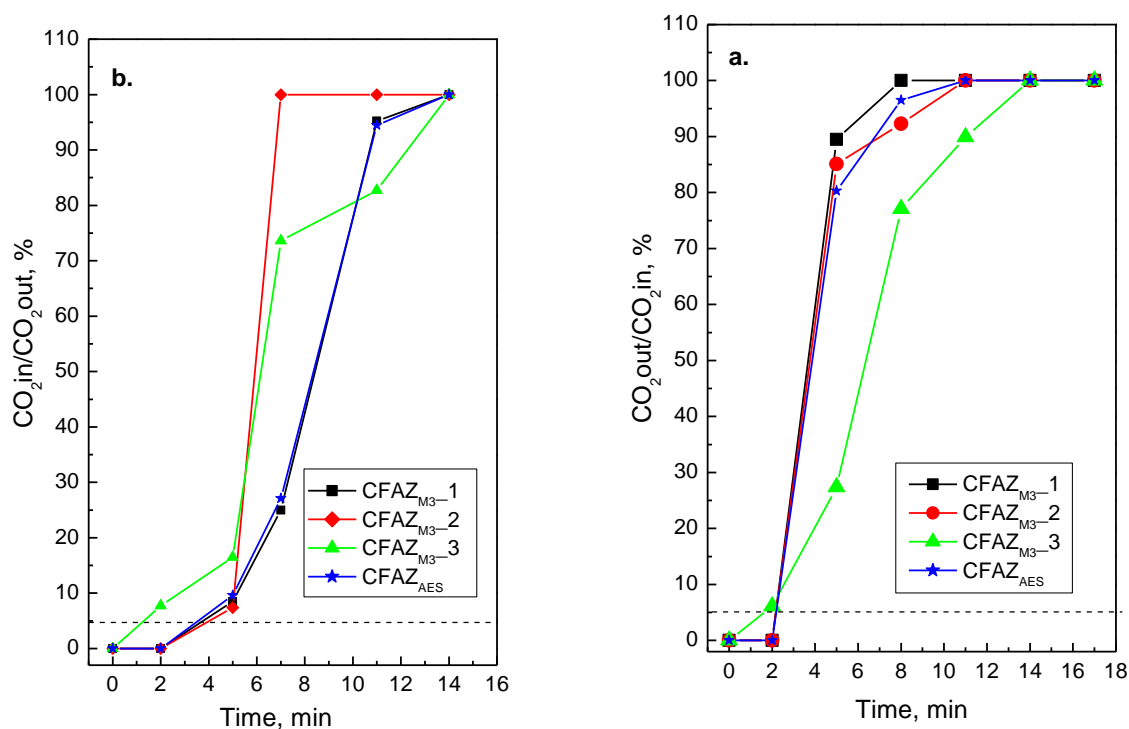


Fig. 11. Experimental curves of CO₂ adsorption on coal ash zeolites in a stream of pure CO₂ (a) and competitive adsorption in the CO₂/H₂O system (b).

Comparing CO₂ adsorption curves in the CO₂ stream and in the CO₂/H₂O stream, a change in the shape of the adsorption front is found, but the times for which 5 vol% and 100 vol % CO₂ are recorded in the outlet flow are similar. Studies on CO₂ adsorption in equilibrium and dynamic conditions is published in: *Kalvachev Y., Zgureva D., Boycheva S., Barbov B., Petrova N. Synthesis of carbon dioxide adsorbents by zeolitization of fly ash (2016) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 124 (1), pp. 101 – 106; DOI: 10.1007/s10973-015-5148-1;*

Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, H., Popova, M. Comparative studies of carbon capture onto coal fly ash zeolites Na-X and Na-Ca-X (2021) Chemosphere, 271, art. no. 129505;

Popova, M., Boycheva, S., Lazarova, H., Zgureva, D., Lázár, K., Szegedi, Á. VOC oxidation and CO₂ adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites (2020) Catalysis Today, 357, pp. 518-525.

To elucidate the mechanism of CO₂ adsorption by zeolites with different Ca contents, dynamic adsorption measurements were carried out in adsorption/desorption cycles on samples synthesized by two-step synthesis with ultrasonic homogenization of the reaction mixtures of coal fly ash with low (4.45 wt. %) and medium (9.36 wt. %) CaO content. After three cycles of regeneration, no changes in adsorption dynamics were detected for Na-X. The adsorption capacity remained constant after all regeneration cycles of low-calcium coal ash zeolite, indicating a physisorption mechanism, as full recovery of the adsorbent was achieved at low temperatures (80 °C). For the zeolite with a higher calcium content, designated as Na-Ca-X, a reduction in the time to reach adsorbent saturation after the first regeneration cycle was found. In subsequent adsorption cycles, no narrowing of the adsorption zone was detected. The adsorption capacity of Na-Ca-X decreases after the first regeneration and then maintains a constant value exceeding that of Na-X. This trend of the dynamic curves indicates a mixed adsorption mechanism in the presence of calcium. Some reactive CaO or Ca(OH)₂ particles are transferred to coal ash zeolites and participate in the CO₂ chemisorption process, forming carbonates that do not participate in subsequent adsorption cycles at low temperature regeneration. In fig. 12. dynamic curves in CO₂ adsorption/desorption cycles on coal ash adsorbents are presented.

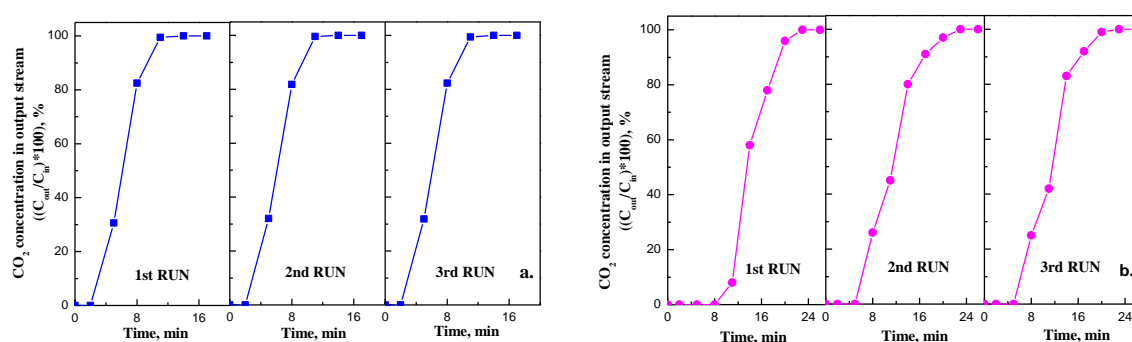


Fig. 12. Dynamic curves of CO₂ adsorption/desorption cycles of zeolites from low-calcium ash (a) and from ash with medium CaO content (b).

In the in-depth study of the mechanism of CO₂ adsorption by Na-X and Na-Ca-X, carried out by in-situ Fourier transform infrared spectroscopy, it was found that one of the roles of calcium is to increase the number of accessible Na⁺ cations in zeolites, where two CO or CO₂ molecules can be adsorbed simultaneously. The research was published in: **Boycheva, S., Chakarova, K., Mihaylov, M., Hadjiivanov, K., Popova, M., Effect of calcium on enhanced carbon capture potential of coal fly ash zeolites. Part II: a study on the adsorption mechanisms (2022) Environmental Science: Processes and Impacts, 24 (10), pp. 1934-1944.**

Model studies of carbon dioxide adsorption/desorption processes under dynamic conditions on coal ash zeolites

In the description and simulation of adsorption processes in the solid-gas system, the model based on the LDF (Linear Driving Force) hypothesis is most widely used. A key assumption in the LDF model is the occurrence of instantaneous thermodynamic equilibrium at the gas-

solid interface. The theory of linear driving potential is applied to the model to describe the mass transfer. Simulation studies of CO₂ adsorption processes by zeolites synthesized from coal ash were performed, and a digital model was validated in the ProSim DAC simulation environment based on the experimental results of the physical and thermodynamic parameters of the adsorption process under dynamic conditions. For a model description of the equilibrium absorption isotherms, the Langmuir model is used, referring to monolayer adsorption with a homogeneous distribution of adsorption centers on the surface of the adsorbent. The correlation of the experimental isotherms and the model Langmuir isotherm is investigated by parametrization of experimental equilibrium isotherms. A good correlation between the model and experimental dynamic characteristics is found, indicating that the Langmuir models for equilibrium and LDF for dynamic adsorption reliably describe an adsorption column with coal ash zeolite adsorbent and can be applied to scale the adsorption column from a laboratory to a pilot system. In Fig. 13, experimental and model curves of dynamic adsorption of CO₂ for coal ash zeolite are presented.

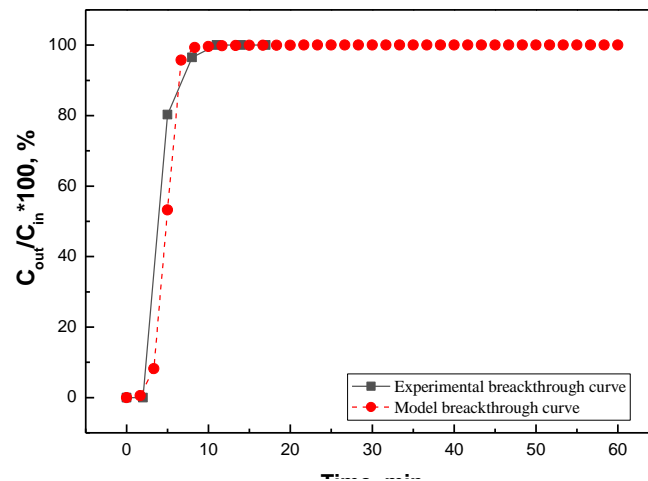


Fig. 13. Experimental and model curves of CO₂ adsorption by coal ash zeolite.

The results of the model studies are published in: **Zgureva, D., Boycheva, S., *Experimental and model investigations of CO₂ adsorption onto fly ash zeolite surface in dynamic conditions (2020) Sustainable Chemistry and Pharmacy, 15, art. no. 100222.***

Boycheva, S., Marinov, I., Zgureva-Filipova, D., *Studies on the CO₂ capture by coal fly ash zeolites: Process design and simulation (2021) Energies, 14 (24), art. no. 8279.*

Carbon capture pilot plant model studies

After validation of the digital model, simulation calculations were carried out by specialized ProSim DAC software on an adsorption column of a pilot plant for capturing carbon emissions using coal ash zeolites. The simulation calculations were carried out at varying ratio diameter D/length L of the adsorption column and at two different operating pressures. Four variants of a pilot adsorption column were investigated. The calculations were carried out for 1000 m³/h flue gas containing N₂ and CO₂ in a volume ratio of 90/10vol%/vol%. The adsorbate temperature was kept constant at 24 °C in all simulation

experiments. The obtained results show the influence of the D/L ratio of the adsorption column at the same mass of the adsorbent on the adsorbed amount of CO₂. This indicates that for practical applications, the optimization of this parameter is mandatory. Results on model studies of a carbon capture pilot plant are published in: **Boycheva, S., Marinov, I., Zgureva-Filipova, D., *Studies on the CO₂ capture by coal fly ash zeolites: Process design and simulation (2021) Energies, 14 (24), art. no. 8279.***

5. Catalytic combustion of volatile organic compounds (VOCs)

Volatile organic compounds are among the major air pollutants due to their harmful effects on human health at elevated concentrations and their contribution to global warming by acting as precursors for the photochemical generation of greenhouse gases and smog in the atmosphere. VOCs are released into the environment by various industrial processes, household preparations and natural processes. The main industrial sources of VOCs are the organic and pharmaceutical industries, the processing of petroleum products, the combustion or pyrolysis of coal, biomass, biofuels and waste, automobile engines, etc. Control of VOC emissions by thermal oxidation is one of the most available technologies applicable to sources of organized gas streams from combustion and industrial plants. Thermal oxidation is a preferred technology to avoid the release of VOCs into the atmosphere, due to its flexibility to all VOCs, high efficiency of 99 % and applicability in a wide range of concentrations. The main disadvantage of controlling VOCs through their thermal destruction is the high temperatures for their complete oxidation above 900 °C, which leads to high energy costs for the process. In order to reduce the VOC oxidation temperature below 500 °C, for practical purposes, catalysts are applied, the most effective of which, but with a high cost, are noble metals (Pt, Pd, Rh, Au). The destruction of VOCs by their thermal oxidation over catalysts is considered as catalytic combustion. The characteristics of coal ash zeolites are favorable for expected high catalytic activity and provoked our research of more economical and advantageous catalysts.

The catalytic activity of coal ash zeolites is determined by the favorable values of their specific surface area, the mixed micro-mesoporosity and the uniform distribution of metal oxides (Fe₂O₃, Fe₃O₄, MgO, MnO, TiO₂) and metals (W, V, Co, Cu), transferred into the zeolites from the raw coal ash, which act as centers for active oxidation. Zeolites obtained from coal ash possess high catalytic activity for the complete oxidation of VOCs in correlation with their specific surface, textural characteristics and composition. The type and distribution of iron oxide phases are key factors that have been thoroughly investigated in zeolites prepared by various procedures, through a combination of modern instrumental techniques Mössbauer spectroscopy, UV Vis spectroscopy and temperature-programmed reduction (TPR). The increase in the catalytic activity of coal ash zeolites by applying post-synthesis modification of their surface by additional impregnation with metal oxides (Cu₂O, Co₃O₄) was also investigated. Catalytic studies on the oxidation of toluene were carried out at atmospheric pressure in a fixed bed reactor with carrier gas air (30 ml/min) in a laboratory system presented in Fig. 14. The on-line analysis of the reaction products was carried out with a gas chromatograph, and at the outlet in the gas mixture the only registered carbon-

containing product was CO₂. Catalytic activity was investigated as a function of temperature and time.

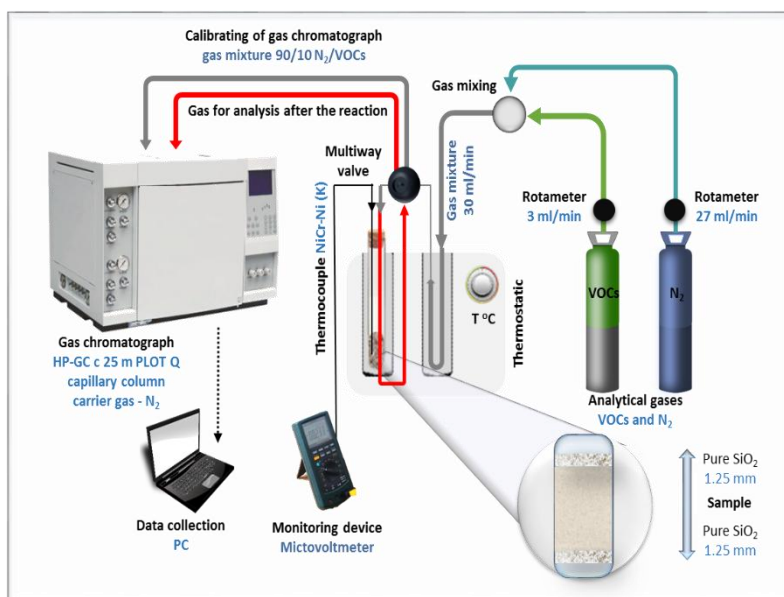


Fig. 14. Laboratory system for studying the catalytic activity of coal ash zeolites.

The active catalytic centers that form in the coal ash zeolites are attributed to the presence of 14.73 wt% Fe₂O₃ in lower siliceous and 12.99 wt% Fe₂O₃ in higher siliceous ashes. The iron oxide particles are finely dispersed as a result of the application of ultrasonic homogenization in the synthesis and are not detected as separated phases in the X-ray patterns of the zeolite products. Catalytic studies were carried out on the complete oxidation of toluene, as a model compound. The initial fly ash is characterized by insignificant catalytic activity, while its transformation into zeolites improves the catalytic properties of the obtained materials many times. Coal ash catalysts obtained by ultrasonic homogenization showed higher catalytic activity towards the complete oxidation of toluene above 75 % at 490 °C compared to zeolites synthesized by magnetic treatment, due to the finer distribution of Fe²⁺/Fe³⁺-active centers in the zeolite matrix, leading to higher catalytic activity in the complete oxidation of VOCs. The post-synthesis modification, through additional impregnation with metal oxides, significantly improves the catalytic activity of the zeolites, due to the formation of additional catalytic centers. Coal ash modified zeolites with copper and cobalt exhibit an efficiency for the oxidation of toluene above 90 % at 400 °C. Coal ash zeolites show stability in catalytic behavior when tested over a series of catalytic cycles. Their catalytic behavior (competitive catalysis) in mixtures of volatile organic compounds was investigated. The combination of catalytic activity for the oxidation of VOCs to CO₂ and H₂O and the adsorption capacity to CO₂ of coal ash zeolites is a prerequisite for the development of bifunctional catalytic-adsorption systems.

The results are published in: **Boycheva, S., Zgureva, D., Václavíková, M., Kalvachev, Y., Lazarova, H., Popova, M. Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation (2019) Journal of Hazardous Materials, 361, pp. 374-382.**

Popova, M., Boycheva, S., Lazarova, H., Zgureva, D., Lázár, K., Szegedi, Á., VOC oxidation and CO₂ adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites (2020) *Catalysis Today*, 357, pp. 518-525.

Due to the established favorable effect of the increased content of iron oxide phases on the catalytic activity of coal ash zeolites, catalysts were obtained by alkaline conversion of iron separate from coal ash, collected from the hydraulic gates of the electrostatic precipitators at TPP "AES Galabovo". Similar high iron separates can be obtained by magnetic separation of coal ash. The content of Fe-components in the separator was investigated by optical emission spectroscopy in inductively coupled plasma (OES-ICP). Its elemental composition was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Catalysts from high-iron coal ash are characterized by a low specific surface area of 257 m²/g, but with a high transfer of iron-containing components of 40 wt %. The catalysts obtained from high-iron coal ash were further modified by plasma treatment in an Oxford Plasmalab radio frequency plasma generator with a frequency of 13.56 MHz in CHF₃ plasma to improve their catalytic activity. Plasma treatment deteriorates the surface characteristics of zeolites, but by etching their surface, it provides accessibility to the catalytic centers, opening the pores on the surface of the material, thereby increasing the catalytic activity. The plasma-modified iron-enriched zeolite was found to exhibit strong catalytic activity for VOC oxidation, reaching 98 % conversion at 500 °C and a high dynamic carbon dioxide capture capacity of 3.8 mmol/g. For comparison, commercial catalytic systems based on noble metals and some transition metal oxides reach such catalytic activity at 700 °C. In Fig. 15 the temperature and kinetic dependences of the catalytic activity of a catalyst obtained from high-iron coal ash before and after plasma treatment are presented.

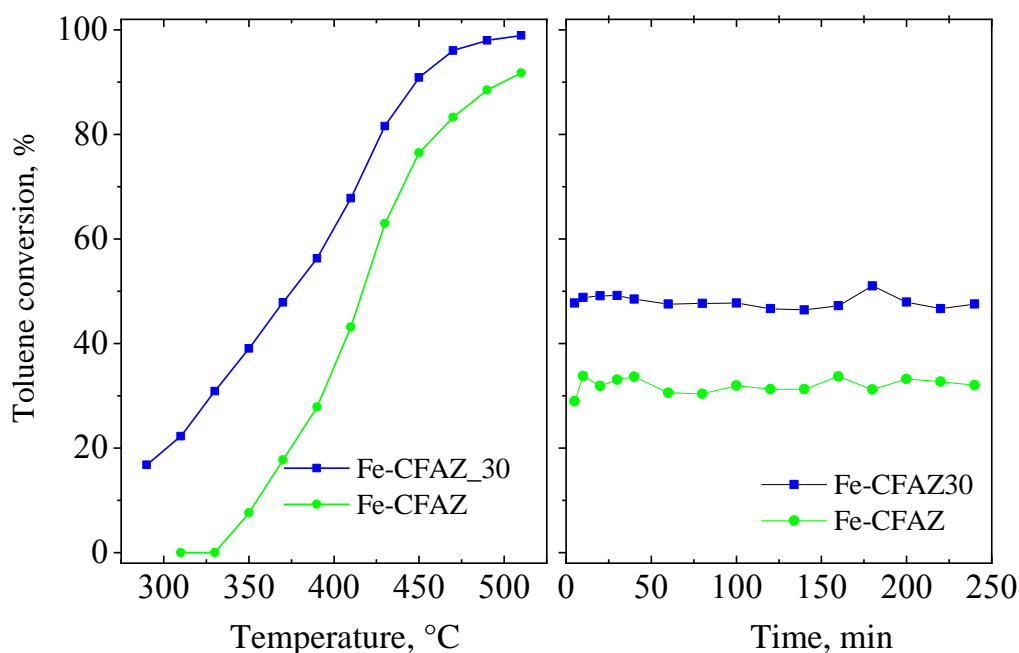


Fig. 15. Temperature and kinetic dependences of the catalytic activity of a catalyst obtained from high-iron coal ash: unmodified catalyst (Fe-CFAZ) and plasma-modified catalyst (Fe-CFAZ_30).

The results of the study of high-iron coal ash catalysts are published in: **Boycheva, S., Szegedi, Á., Lázár, K., Popov, C., Popova, M., Advanced high-iron coal fly ash zeolites for low-carbon emission catalytic combustion of VOCs (2023) Catal. Tod., 418, art. no. 114109.**

6. Optical sensors for the detection of atmospheric pollutants

For the development of optical sensing media, it is necessary to obtain coal ash zeolites in thin film form. Zeolites are a suitable carrier for their integration with optically active media, due to their suitable surface characteristics and strong porosity, allowing the accumulation of molecules from the gas phase. Coal ash zeolites are a kind of self-organized complex systems of a zeolite carrier with distributed active centers of metal oxides, which is a prerequisite for their optical activity. Obtaining zeolites from coal ash in thin-layer form is an absolute novelty in the presented research. Nb_2O_5 -Na-X composite thin films were obtained on Si-substrates by spin-coating apparatus from suspensions of coal ash zeolite in niobium sol. The experiments are described in **Lazarova, K., Boycheva, S., Vasileva, M., Zgureva-Filipova, D., Georgieva, B., Babeva, T. Acetone-sensitive thin films comprising coal fly ash Na-X zeolites and Sol-Gel Nb_2O_5 matrix (2021) *Nanomaterials*, 11 (9), art. no. 2399.**

Despite the nanocrystalline morphology of the zeolites obtained by ultrasonic homogenization and two-step synthesis, additional grinding to reduce their crystallite size is essential in optical materials to reduce the effect of scattering. Powder samples of Na-X zeolites obtained by atmospheric crystallization and two-step synthesis were wet-milled in a ball mill, and studied at different milling times to elucidate the milling effect on the optical properties and on the stability of the zeolites. The zeolite before grinding is characterized by a particle size of about 1 μm , which does not provide good optical quality, and the particle size after grinding is reduced to 617 nm, which achieves a better optical quality. The change in particle size of Na-X zeolite after milling was investigated by Dynamic Light Scattering (DLS). To assess the sensitivity of the thin films to acetone or ethanol vapors, reflectance spectra were measured before and after exposure to the analyte. The calculated changes in reflectance ΔR induced after exposure as a function of milling time are presented in Fig. 16.

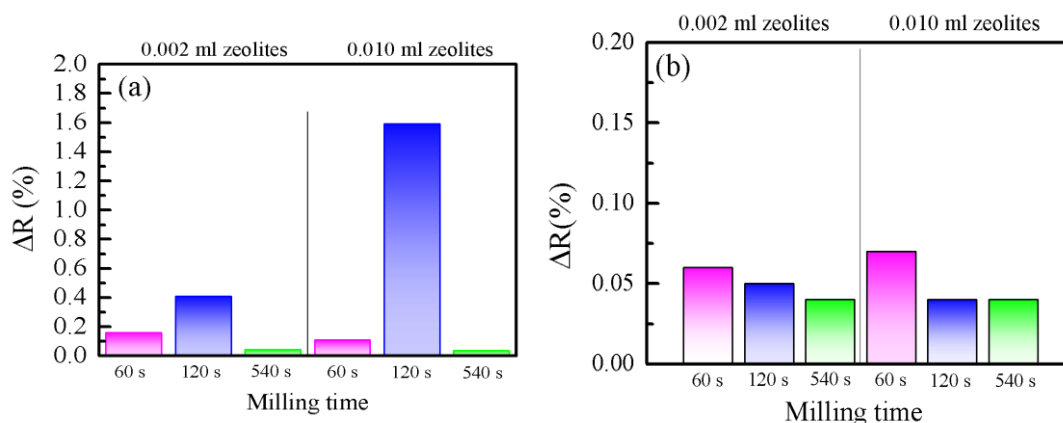


Fig. 16. Change in reflectance ΔR_{max} (%) for $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Na-X}$ composite layers doped with different amounts of coal ash zeolite (0.002 ml (left) and 0.010 ml (right)) at different grinding times after exposure to acetone (a) and ethanol (b) vapors.

These results clearly show that the Nb₂O₅/Na-X composite layers exhibit greater sensitivity to acetone than to ethanol. Optimum conditions for the most pronounced optical response upon exposure of the layers to acetone have been determined, depending on the amount of zeolite additive and the grinding duration. Having established the high selectivity of the composite Nb₂O₅/Na-X layers to acetone vapor, experiments were carried out to determine the change in reflectance ΔR upon exposure to liquid acetone at room temperature. To calculate ΔR , reflectance spectra were measured before and after exposure to the liquid analyte. Fig. 17 shows the spectral shift of thin layer doped with 0.002 ml coal ash zeolite.

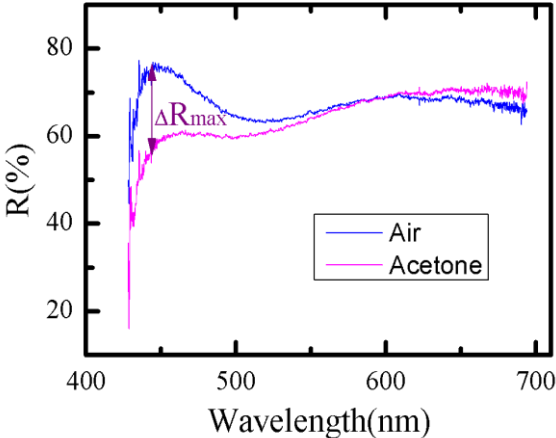


Fig. 17. Shift of the reflectance spectrum of the composite Nb₂O₅/Na-X thin films doped with 0.002 ml zeolite under exposure to liquid acetone.

A possible way to increase the optical sensitivity is to incorporate the thin layer into a multilayer periodic structure. Multilayer structures of so-called Bragg stack consisting of layers with alternating high and low refractive index, such as undoped Nb₂O₅ and zeolite-doped Nb₂O₅ were designed to study their the optical constants. In Fig. 18 are presented modeled transmittance spectra of a 7-layer stack in air and in an acetone vapors. It is found that as the number of layers in the stack increases, its sensor response also increases.

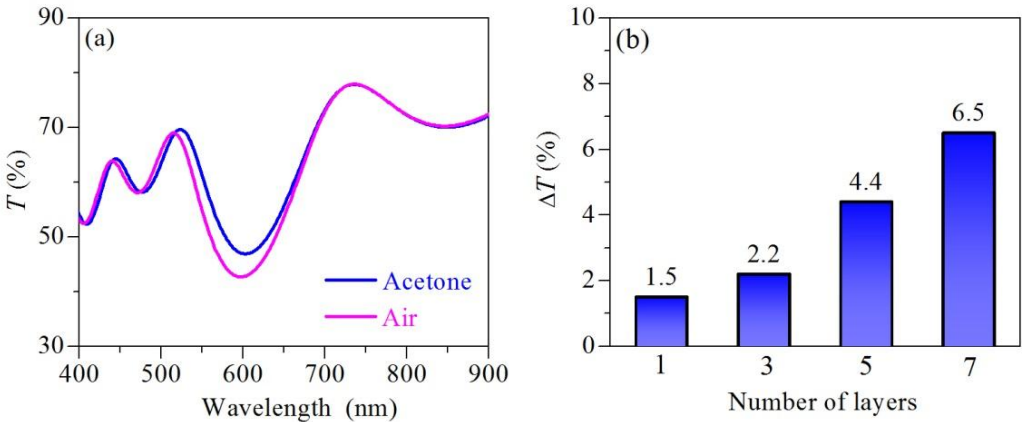


Fig. 18. (a) Modeled transmission spectra of a computer-generated 7-layer Bragg stack in air and acetone vapor media; (b) sensor response of computer-generated stacks with different number of layers.

The results of studies on thin-film sensors of coal ash zeolites are summarized in: **Lazarova, K., Boycheva, S., Vasileva, M., Zgureva-Filipova, D., Georgieva, B., Babeva, T., Acetone-sensitive thin films comprising coal fly ash Na-X zeolites and Sol–Gel Nb₂O₅ matrix, (2021) Nanomaterials, 11 (9), art. no. 2399.**

7. Application of alkali-converted coal ash to purify industrially polluted waters

Water purification from heavy metals

Zeolites are a preferred effective adsorbent of heavy metals and organic pollutants in water purification, due to their good chemical inertness and favorable surface characteristics. The adsorption of pollutants from water through the application of zeolites has been established as the best available technique (BAT) for purification technology. The application of magnetic nanoparticles (MNPs) for heavy metal removal from wastewater has been widely studied due to their unique combination of electrical and magnetic properties, high adsorption capacity and environmental compatibility. The main disadvantage of MNPs is their tendency to agglomerate, which reduces their contact surface with the treated medium. The solution to this problem is the impregnation of MNPs in zeolite matrix, thus creating composites with high adsorption potential, which have the property of being magnetized and are harmless in water purification. The application of powdered adsorbents for water treatment provides a larger contact surface at the solid/liquid interface, which increases with decreasing particle size. This leads to greater adsorption capacity and purification efficiency. The smaller size of the solid particles, however, makes it difficult to remove them from the treated media at the end of the process. Magnetic zeolites have the technological advantage of facilitating the removal of adsorbent particles from the treated media by applying external magnets. Magnetic separation of adsorbents from water streams is very advantageous for industrial application as it saves energy and time compared to alternative separation processes such as filtration, centrifugation or gravity separation. In his regard, the adsorption capacity of coal ash zeolites for the removal of cadmium Cd²⁺- and lead Pb²⁺- ions from aqueous solutions with varying concentration from 5 to 200 ppm was investigated. The initial and final concentration of metal ions in the treated solutions was analyzed with an inductively coupled plasma ICP-MS mass spectrometer and with atomic absorption spectrometer. The effect of pH on the removal efficiency was investigated in the range of 1 to 8. It was found that coal ash zeolites exhibited higher efficiency towards the removal of bivalent cations and lower towards polyvalent ones, since the adsorption of polyvalent cations on negatively charged surfaces is in competition with monovalent cations. Coal ash zeolites have a lower content of the main compensating cation (Na⁺) than pure synthetic zeolite FAU, therefore the ion exchange potential of coal ash zeolites is lower, but since the removal of metal cations from the contact solution is performed by two mechanisms - adsorption and ion exchange, the total retention capacity of coal ash zeolites is comparable to that of pure zeolites. The dependence of the purification efficiency for

initial and metal oxide modified adsorbents toward cadmium (Cd^{2+}) and lead (Pb^{2+}) ions is presented in Fig. 19.

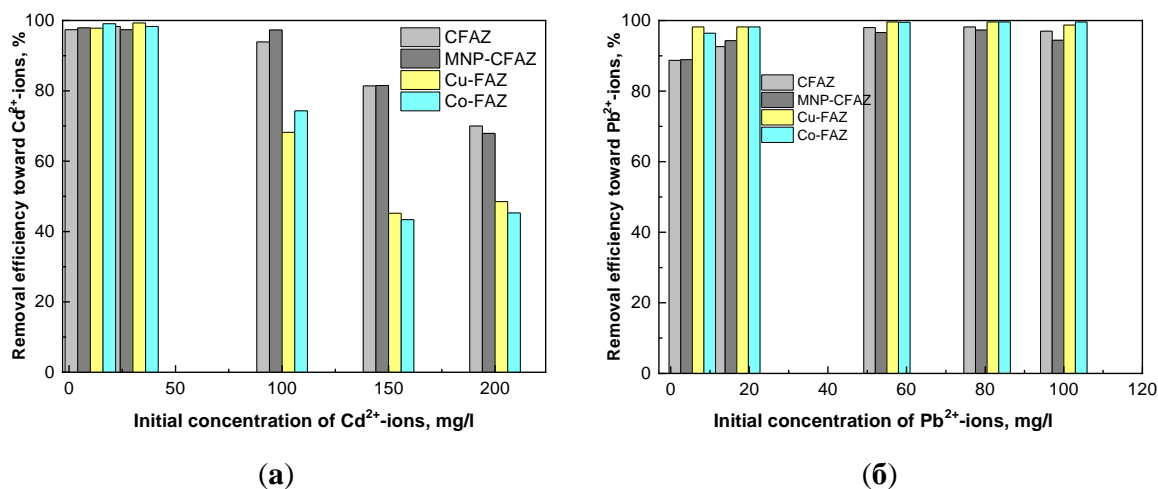


Fig. 19. Removal efficiency of (a) Cd^{2+} ions and (b) Pb^{2+} ions from initial and modified coal ash zeolites.

It was found 94-98 % purification efficiency of the coal ash zeolites toward heavy metal ions at concentrations up to 100 mg/l, with the equilibrium adsorption capacity reaching values of 170 mgCd²⁺/g zeolite and not affected by pH in the range from 3.0 to 7.0 . In order to clarify the mechanism of cadmium ion capture by the investigated adsorbents, the experimental data were described with different thermodynamic models. The adsorption of divalent metal ions from water onto natural and synthetic zeolites with good correlation is most often described by Langmuir and Freundlich thermodynamic models. A number of studies have shown a good correlation of Temkin isotherm with experimental adsorption of divalent heavy metal ions by iron particles or iron oxide phases. The Langmuir model assumes that adsorption takes place by the formation of a monolayer of adsorbate molecules on the homogeneous surface of the adsorbent, assuming that the active centers of adsorption are uniformly distributed, the adsorbed particles do not interact with each other and form only one adsorption layer (monolayer adsorption). The Langmuir-Freundlich model is valid for the cases of monolayer adsorption on heterogeneous surfaces. Temkin's thermodynamic model is applicable to describe adsorption isotherms when indirect interactions between the adsorbent and the adsorbate take place, accompanied by a linear decrease in the free energy of adsorption with an increase in the adsorbate layer on the surface. From the model studies and the obtained results was found that the adsorption isotherms of Cd²⁺ ions on coal ash zeolites were described by the highest correlation coefficient by the Langmuir linear model, which implies a uniform distribution of adsorption centers and surface energy. Thus, it can be concluded that coal ash zeolites obtained by a combination of ultrasonic homogenization and two-step synthesis are characterized by a homogeneous distribution of iron oxide phases and other components, transferred from the coal ash composition. The experimental isotherms of the adsorption of Cd²⁺ ions on non-modified and modified coal ash zeolites, as well as their model description by the linear and

non-linear Langmuir isotherm, are presented in Fig. 20. To improve their cleaning efficiency, coal ash zeolites have been modified by adding magnetite nanoparticles during synthesis or after synthesis by impregnating the obtained zeolites with copper and cobalt salts and their subsequent thermal reduction to the corresponding metal oxides.

Magnetite-activated adsorbents (MNP-CFAZ) are of extreme technological importance for wastewater treatment, as they can be easily separated from the treated media by applying a magnetic field after the treatment is completed.

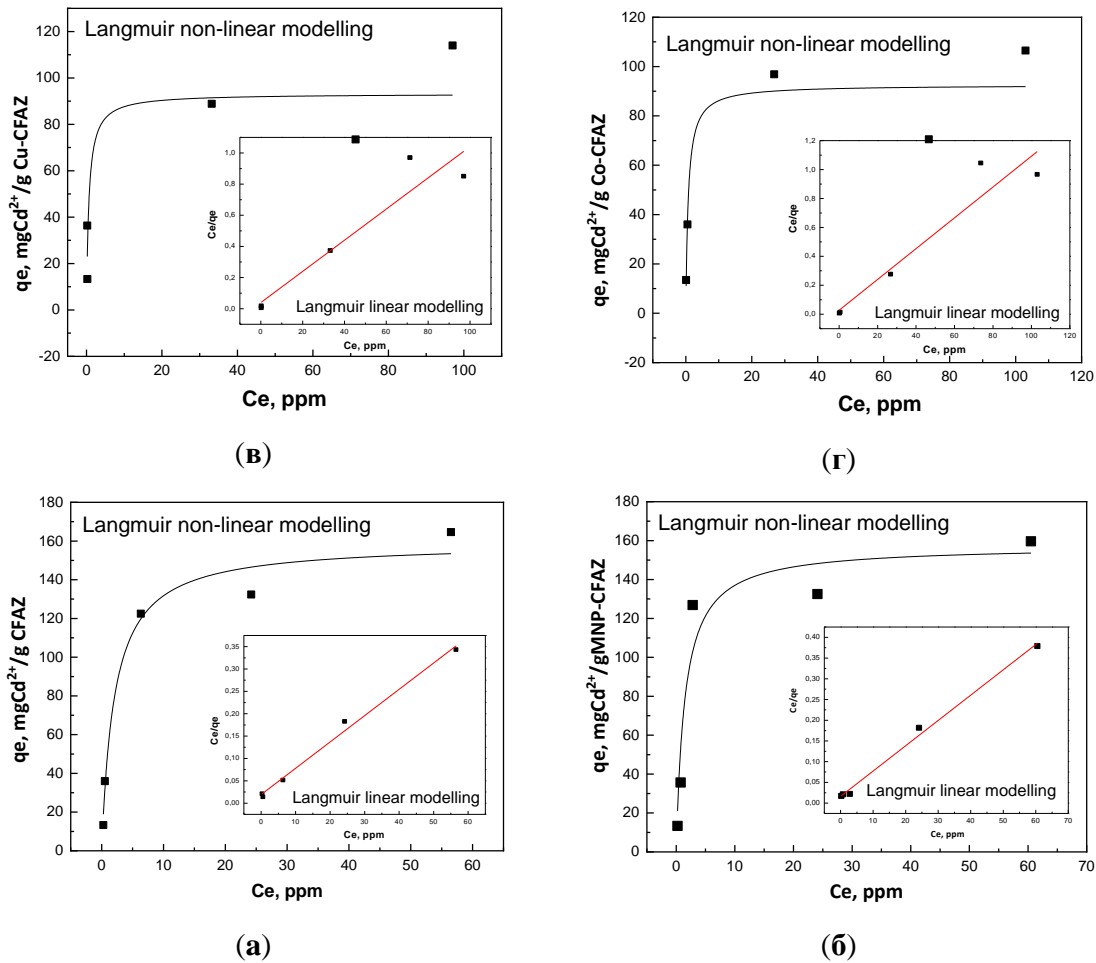


Fig. 20. Experimental and model Langmuir isotherms for adsorption of Cd^{2+} ions on unmodified and modified coal ash zeolites: (a) unmodified Na-X; (b) Na-X modified with magnetite nanoparticles; c) Na-X modified with Cu_2O ; d) Na-X modified with Co_2O_3 .

The obtained scientific and scientific-applied results are significant for the development of technological solutions with an ecological effect for reducing the consumption of natural raw materials, limiting the landfilling of solid waste from energy production, economically advantageous technologies for capturing greenhouse gas emissions, effective catalysts for destruction of and sensitive sensors for the detection of volatile organic compounds with low cost.

Scientific and scientific-applied contributions

Based on the achieved results, summarized in the publications equivalent to a monographic work, the following scientific and scientific-applied contributions can be formulated:

- (1) The Si/Al ratio, amorphous/crystalline constituent, and the crystalline phases were identified in the studied coal ash, obtained as average samples from electrostatic precipitators of four large coal-fired power plants in the Republic of Bulgaria: TPP "Maritsa East 2", TPP "AES Galabovo", TPP "Contour Global", TPP "Maritsa 3"-Dimitrovgrad. The Si/Al molar ratio in the high-silica ashes varies between 3.3 and 3.8. The content of the metal phases (iron oxides), expressed as Fe_2O_3 , reaches 12 ± 3 wt. % in high-silica ashes and up to 47 wt. % in the high-iron separates, presented as magnetite and hematite phases. The ratio between the amorphous and crystalline constituents of the studied coal ash samples varies from 0.8 to 2.0 depending on the specifics of the combustion plant. The granulometry of the ash particles varies between $45 \div 250 \mu\text{m}$.
- (2) Conditions for alkaline conversion of coal ash from lignite combustion in four large thermal power plants: TPP "Maritsa East 2", TPP "AES Galabovo", TPP "Contour Global", TPP "Maritsa 3" -Dimitrovgrad have been optimized for the preparation of zeolite Na-X, a synthetic analogue of the natural zeolite Fajosite (FAU - one of the most researched zeolite minerals with wide industrial application), via three synthesis approaches: two-step synthesis, hydrothermal activation and atmospheric crystallization at the maximum degree of ash conversion. The highest degree of zeolitization of 94 wt.% in zeolite Na-X was achieved with the coal ash from TPP AES Galabovo by a two-stage synthesis. Interrelationships are derived for the influence of synthesis conditions, phase and chemical composition of the raw ash on the degree of zeolitization, morphology and textural characteristics of the obtained synthetic zeolites.
- (3) Systematic data on the specific surface area, pore size distribution, and degree of coal ash conversion to zeolites were obtained through model studies of experimental adsorption/desorption isotherms. The values of the specific surface area (S_{BET} , m^2/g), the surface described by the micropores (S_{micro} , m^2/g), the external surface (S_{extern} , m^2/g), the total internal volume (V_{total} , m^3/g), the volume determined by micropores (V_{micro} , m^3/g), volume determined by mesopores (V_{meso} , m^3/g), average micropore (d_{micro} , \AA) and mesopore diameter (d_{meso} , \AA) of coal ash zeolites obtained by varying the synthesis conditions.
- (4) A high CO_2 adsorption capacity above 3.0 mmol/g was found for coal ash zeolites with a specific surface area of about $400 \text{ m}^2/\text{g}$ at atmospheric pressure and a high selectivity for CO_2 capture at increased humidity of the gas stream, which from an applied point of view, is a technologically meaningful result for implementation of carbon capture systems to thermal power plants, since the flue gases usually contain a significant amount of water vapor.

- (5) A numerical model was validated to describe an adsorption column for CO₂ capture by coal ash zeolites, applicable for scale-up of a laboratory to a pilot system. High correlation of Langmuir and Linear Drive Force model was found for describing equilibrium and dynamic adsorption, correspondingly.
- (6) The mechanism of CO₂ adsorption by coal ash zeolites with increased calcium content was clarified, and it was found that their increased adsorption capacity is the result of a higher concentration of accessible Na⁺ cations at structural positions where can be adsorbed simultaneously two CO₂ molecules.
- (7) Based on the studies of catalytic processes in the gas phase for the oxidation of volatile organic compounds on self-organized catalytic systems with a carrier coal ash zeolite and catalytic centers from metal oxides transferred from the raw ash composition, economically advantageous and effective catalysts for the total VOCs oxidation have been developed and optimal temperatures of about 500 °C were found, comparable to and even lower than those of transition and noble metals (Pt, Pd, Rh) catalysts.
- (8) The mechanisms of catalytic activity of coal ash zeolites were elucidated by studying the type and distribution of iron oxides transferred from the raw ash into the structural zeolite matrix. It was found that the creation of mixed Fe²⁺/Fe³⁺/Cu⁺ and Fe²⁺/Fe³⁺/Co²⁺ catalytic centers, as well as the plasma treatment of the catalytic surface with CHF₃ in a short exposure, increases the catalytic activity and reduces the VOC oxidation temperature, being developed coal ash catalysts for the total oxidation of VOCs at 500 °C.
- (9) As a result of the performed research on thin-film sensors from composite layers of finely ground coal ash zeolites impregnated in a matrix of Nb₂O₅ and their optical constants determined when exposed to vapors of VOCs, a good optical sensitivity to acetone was detected. The refractive index and sensing properties can be controlled by the zeolite particle size and concentration in the composite matrix. Coal ash zeolite thin films show a 20% change in reflectance induced by acetone, which is good optical sensitivity for sensor applications.
- (10) As a result of the studies on the applicability of coal ash zeolites for heavy metals adsorption from water, the concentration and pH ranges of maximum purification efficiency were established. Through model studies, a monolayer adsorption mechanism with a high correlation of the Langmuir model was established to describe the experimental adsorption isotherms.
- (11) Unmodified and metal oxide-modified coal ash zeolites exhibit high catalytic activity for the treatment of organically polluted waters by Fenton oxidation process. By model studies, it was established that the kinetics of the oxidation process is reliably described by the pseudo-first-order kinetic equation for unmodified and magnetite-activated zeolites and by the pseudo-second-order kinetic equation for copper and cobalt oxide-modified zeolites from coal ash.

**Abstract and author reference for scientific contributions
of the publications from Indicators G7, G8 and Z of the requirements for
achieving the academic position "Professor",
Higher Education Field 5: Technical sciences, Professional Field 5.4 Energetics,
Scientific speciality "Thermal and nuclear power plants"**

Prof. Dr. Eng. Silviya Boycheva

According to indicator G7, eight /8/ scientific publications referenced in Scopus and/or Web of Science databases are presented.

According to indicator G8, thirty four /34/ scientific publications are presented, in non-refereed peer-reviewed journals or in edited collective proceedings.

According to indicator Z, three /3/ scientific publications with an impact factor and/or impact rank are presented referenced in Scopus and/or Web of Science databases.

The scientific publications presented outside the monographic work can be combined in the following thematic areas:

1. Studies on modernization of installations in thermal power plants (TPP) and nuclear power plants (NPP)

Deep desalination and deaeration of the feed water is mandatory for avoiding the negative water-chemical processes occurring in the first and second circle in double-contour NPPs. The established in practice and the most widespread water desalination technology is ion exchange, using synthetic ion exchange resins, which is reliable and cost-effective, but has two main disadvantages: a large technological space for the deployment of facilities and environmental incompatibility due to the regeneration of ion exchange filters with acids and hydroxides, in which a large amount of acidic and alkaline wastewaters is released. A modern, more environmentally friendly alternative is membrane water desalination, which solves these drawbacks. In this regard, a software study was performed to develop solutions for a membrane water desalination plant for the modernization of an existing ion exchange water treatment plant at NPP Kozloduy, while preserving the productivity and quality of the desalinated water. An optimal option was proposed and an evaluation of the operating costs of the membrane installation was made, establishing a lower cost of desalinated water compared to the common ion exchange.

The study was published in: *K. Pavlov, S. Boycheva, Variant for the modernization of the ion exchange water treatment plant at NPP Kozloduy by replacing the ion exchange technology with membrane desalination, Energy Forum, 22-25.06.2016, Scientific and*

Technical Union of Power Engineers in Bulgaria, International House of Scientists "F.J. Curie", Varna, Bulgaria, Proceedings, vol. I, pp. 219-224, ISSN: 2367-6728.

The importance of passive safety systems in nuclear power plants has been proven by the consequences of the Fukushima accident in 2011. The absorption of radioactive gases released in nuclear accidents by physical and chemical adsorption is a well-established approach to prevent radioactive contamination. Double-circuit NPPs are equipped with special gas cleaning systems operating on the adsorption principle, designed to reduce emissions of radioactive gases and aerosols, which are released during deaeration of the reversible water and the organized gaps of the first circuit in all modes of operation, as well as from the hydrogen afterburner system and from storage tanks. The adsorbent used in special gas purification systems is activated carbon, which is a universal absorbent, but it ignites at temperatures of 400-450 °C, which could lead to emergency situations with the release of gaseous radioactive products into the atmosphere. In this regard, a study was performed on the possibility of replacing activated carbon, used as an adsorbent in the special gas cleaning system of a nuclear unit with a capacity of 1000 MWe of the NPP Kozloduy, with a non-combustible zeolite adsorbent with a thermal resistance above 700 °C. Retention time calculations of the major radioactive isotopes (Kr, Xe, and I₂ isotopes) at a limit of 1400 TBq/y show that replacing the existing adsorbent with pure zeolite 13X would result in a 30% increase in the mass of adsorbent in the system, which is applicable to the existing special gas treatment system. The results of these studies are published in: ***Zgureva, D., Tomova, V., Boycheva, S. Studies on the activated carbon replacement by zeolite Na-X in the gas purification system of 1000 MWe nuclear power plant to improve nuclear safety (2021) Proceedings of the 2021 6th International Symposium on Environment-Friendly Energies and Applications, EFEA 2021, art. no. 9406259;***

V. Tomova, D. Zgureva, S. Boycheva, Investigations of the surface characteristics of synthetic zeolites as adsorbents in the passive protection systems of NPP, Energy Forum, 22-25.06.2016, Scientific and Technical Union of Power Engineers in Bulgaria, International House of Scientists "F.J. Curie", Varna, Bulgaria, Proceedings, vol. I, pp. 213-2178, ISSN: 2367-6728.

2. Study of the dependence of the energy sector in the countries of the European Union on the critical raw materials

A number of construction materials for key industries such as energy, aviation and transport are sourced from outside the EU, creating conditions for supply dependency and risk of supply. Key construction materials for nuclear power plants are stainless steels, high-nickel and zirconium alloys, from which the equipment and components in contact with the cooler are made. A major component of the first two categories of materials is chromium (Cr), which is categorized as one of the 20 raw materials of extreme importance to the EU with high risk of supply and high economic importance. Almost 88 % of Cr supplies coming from

non-EU countries. Limiting the risks of supply of important raw materials necessitates the exploration of sustainable and cost-effective solutions for critical raw materials recycling and replacement by alternative construction materials. In this context, the applicability of available approaches to limit dependencies on chromium supplies for construction materials in NPPs was studied. The microstructure, composition and integrity of protective oxide layers and the presence of deposits on the surface of stainless steels of main equipment after long-term operation were investigated from the point of view of optimization of the water chemistry regimes. The applying of additional magnetic treatment to improve the mechanical characteristics of construction materials to extend their life was investigated. The obtained results were presented at international and national conferences and published in: S. Boycheva, *The risk of supply of critical raw materials for equipment of electric power plants in European Union countries, XXII Scientific Conference with international participation, EPEPM 2017, 17-20 September 2017, Sozopol, Proceedings, vol. I, pp. 110- 117, ISSN 1314-5371;*

Naydenov, M. Alves, S. Boycheva, M. Montemor, K. Filipov, Microstructural and compositional studies of stainless steel samples in the context of the critical raw materials importance for long-term and safe operation of nuclear power plants, Energy Forum 2018 , June 26-27, 2018, International House of Scientists "F.J. Curie", Varna, Bulgaria, Proceedings, pp. 84-94, Scientific and Technical Union of Power Engineers in Bulgaria, ISSN 2367-6728;

P. Kanchev, S. Boycheva, Tz. Petrova, Study of the influence of magnetic processing of hard alloys and high-speed cutting steels on their resistance to abrasive wear, XXIII International Scientific Technical Conference, Automation of the Discrete Production-2014;

3. Investigation of the Applicability of Coal Ash Zeolite for Thermochemical Heat Storage

The development of efficient thermal energy storage systems is essential for the increasing the widespread use of solar energy for heating purposes. The main disadvantage of solar heating installations is the variable energy production during the day and during the different seasons. This necessitates the development of effective and affordable solutions for long-term storage of solar energy. Thermal energy storage systems can also be applied to balance energy supply and storing the waste heat. An affordable technology for long-term storage of solar energy is thermochemical storage systems (TSS), also called chemical heat pumps, which are based on exothermic effects of chemical and physicochemical processes: dissolution, hydration, interaction or adsorption in working media. TSSs have been successfully applied in pilot installations for heating buildings, but for their wider implementation, it is necessary to develop cost-effective, environmentally compatible and safe heat storage media with high energy density that store thermal energy in a small volume. One of the most studied media for TSS is zeolites, due to their highly porous structure, in which water molecules are retained. The absorption of water in the pores of the zeolite is associated with the release of heat (exothermic effect), and the release of water

when it is heated - with the absorption of heat (endothermic effect). Through the cyclic desorption (charge) and adsorption (discharge) of water in the zeolite, the working modes of a TSS are carried out - the storage and release of thermal energy. The release of water from the storage medium occurs by passing hot air, heated by solar heat, which remains stored in the TSS indefinitely until the cold and moist air is passed, which releases the accumulated heat. The effectiveness of thermochemical storage of thermal energy in coal ash zeolite was investigated in a laboratory system, presented in Fig. 1.

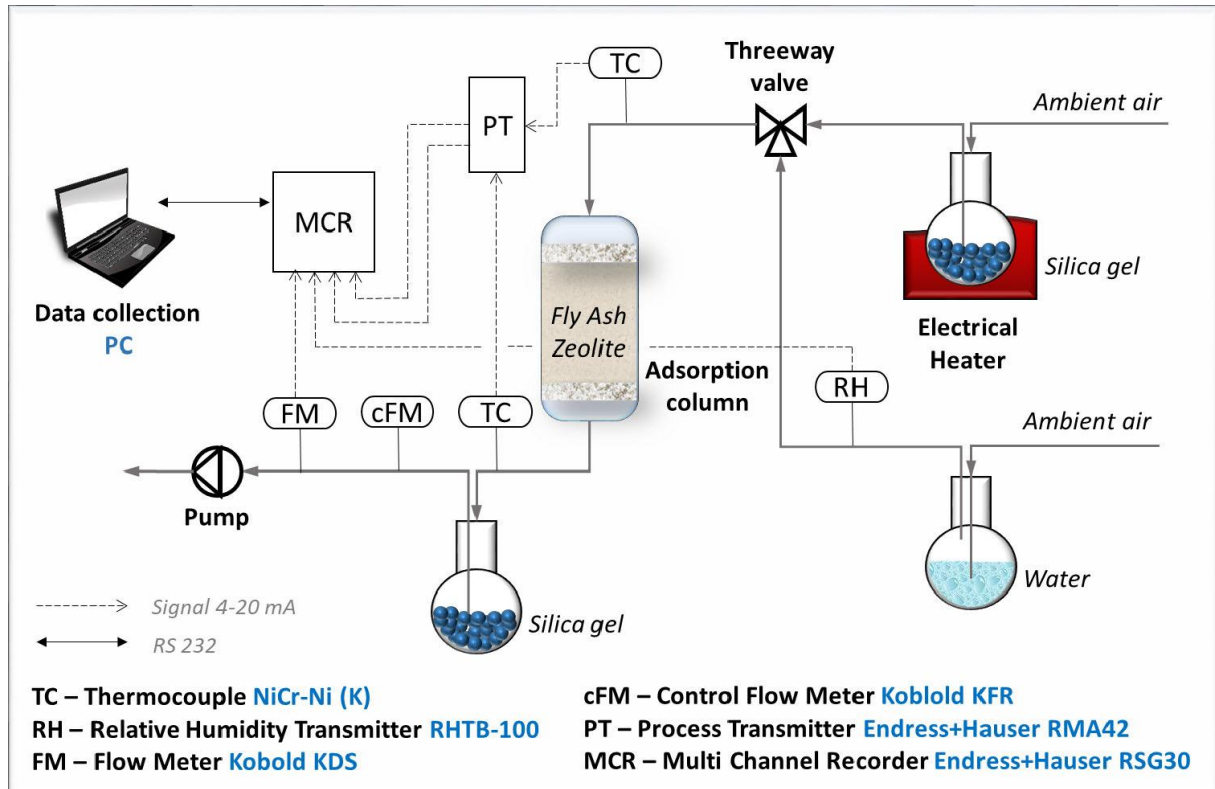


Fig. 1. Scheme of the laboratory thermochemical system.

The principle and the type of measuring devices used are described in: *Boycheva, S.V., Zgureva, D.M., Marinov, I.K., Miteva, S., Yankov, I., Ivanov, A., Asenov, A.N. Studies on the thermochemical energy storage in the coal ash zeolite/water system (2021) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1032 (1), art. no. 012033.*

From the experimental measurements, the density of thermal energy storage in coal ash zeolite was determined. The charge mode was carried out at temperatures of 60-80 °C. Dynamic characteristics of temperature changes of the outgoing air stream in charging and discharging modes of the TSS and of the relative humidity in the discharging mode were recorded. The experimentally obtained energy storage density of 135 kWh/m³ for coal ash zeolite is in the range found for commercial zeolite 13X of 86-203 kWh/m³. The results of the performed research show that zeolites obtained by utilizing coal ash from thermal power plants are competitive with commercial zeolites in terms of energy storage capacity and can be successfully applied as working media in TSS.

The study of the heat of the exothermic effects of adsorption is important for the organization, maintenance of temperature regimes and the utilization of heat from the adsorption processes, but also for the assessment of the energy density of the media from the point of view of the integration of the flue gas cleaning processes in systems for thermochemical heat storage. In this regard, the specific heat of adsorption of carbon dioxide by coal ash zeolites was investigated in a laboratory system presented in Fig. 2.

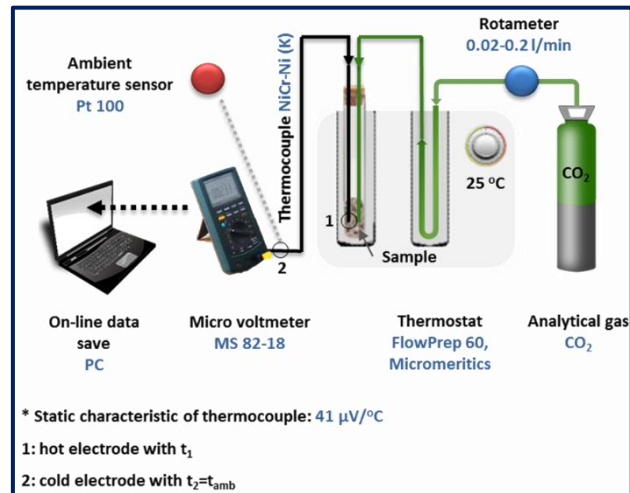


Fig. 2. Experimental setup for measuring the heat of adsorption of CO_2 .

The specific heat capacity of the adsorbent was measured by DSC in the temperature range 30–120 °C. The dynamics of the temperature profile in the CO_2 /zeolite system under adsorption was investigated, and a maximum differential temperature (ΔT_{max}) of 32.88 °C was measured during the exothermic physical adsorption process. The calculated specific heat of adsorption in the studied system is: $-36.83 \pm 1.84 \text{ kJ/kg}$. The research was presented at international and national conferences and has been published in: **Boycheva, S.V., Zgureva, D.M., Marinov, I.K., Miteva, S., Yankov, I., Ivanov, A., Asenov, A.N., Studies on the thermochemical energy storage in the coal ash zeolite/water system (2021) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1032 (1), art. no. 012033;**

S. Boycheva, S. Miteva, I. Marinov, D. Zgureva, Investigation of a system for thermochemical storage of solar energy and waste heat with application in household heating installations, Energy Forum 2020, International House of Scientists "F.J. Curie", Varna, Bulgaria, Proceedings, 261-269, Scientific and Technical Union of Power Engineers in Bulgaria, ISSN 2367-6728;

S. Miteva, I. Marinov, A. Ivanov, I. Yankov, S. Boycheva, D. Zgureva, A. Asenov, Development of a bench for the study of thermochemical heat storage by adsorption/desorption of water in porous and hygroscopic materials, Bulgarian Journal of Engineering Design, issue 42, 2020, 24-29, ISSN 1313-7530;

D. Zgureva, S. Boycheva, A. Asenov, Experimental studies on the adsorption heat of CO_2 onto fly ash zeolite, XXI Scientific Conference with International Participation, EPEPM 2016, September 18-21, 2016, Sozopol, Bulgaria, Proceedings, vol. I, 74-79, ISSN 1313-5371;

4. Utilization of carbon emissions from thermal power plants for the production of synthetic fuels

The main approach to reducing carbon emissions from the combustion of fossil fuels are CO₂ capture technologies. In their initial implementation, these technologies were known as Carbon Capture and Storage (CCS) and subsequently developed to Carbon Capture and Utilization (CCU). In this regard, the technological opportunities for utilizing the carbon emissions for the production of synthetic fuels have been studied. The "power-to-gas" technologies, which are based on the integration of the electrochemical production of hydrogen by water electrolysis with renewable energy and its application for hydrogenation of CO₂ to produce methane, the so-called syngas, have been studied. Experimental experience on the optimal conditions for the CO₂ methanation, effective catalysts, facilities for process implementation have been systematized, as well as for the investment and operating costs of a "Power-to-gas" installation. The technological possibilities for utilizing CO₂ to obtain valuable chemicals have been studied. The obtained results on the high catalytic activity of coal ash zeolites provoked further research on the applicability of these materials as bifunctional media for the simultaneous adsorption of CO₂ and its catalytic conversion to hydrocarbons. The process is stimulated by increased pressures of 5.5 MPa (Pressure-swing adsorption, PSA) in a stainless steel reactor. The equilibrium adsorption capacity of coal ash zeolites to CO₂ at 5.5 MPa reaches 404 mg/g and exceeds four times the measured values at 0.1 MPa. Experimental studies on the application of high-iron coal ash zeolite for simultaneous adsorption and catalytic conversion of carbon dioxide to methane were performed due to its prominent catalytic properties. Hydrocarbon formation was investigated by gas chromatography of the desorbed gas from the CO₂ exposed adsorbent/catalyst. A gas sample from the thermal decomposition is analyzed qualitatively and quantitatively, the qualitative identification of the components being done with a NIST spectral library. Gas chromatographic analysis of the desorbed gas clearly shows, in addition to physically adsorbed CO₂, the presence of methane. The results prove the dual functions of the adsorbent/catalysts obtained by utilizing coal ash with high iron oxide content for the adsorption and catalytic conversion of CO₂ to CH₄. Methanation is a potential opportunity for industrial utilization of captured CO₂ by converting it into a synthetic fuel. The main obstacle to the industrial implementation of this conversion technology is the high energy consumption for obtaining hydrogen needed for the synthesis of methane, which is usually obtained by electrolysis of water. In this process, zeolites are commonly used as catalytic carriers and carbon dioxide adsorbents, but recent studies have discovered another important function of them. Preferential adsorption by the zeolite matrix of water molecules, an interaction product of the methanation reaction, was found to shift the equilibrium of the Sabatier reaction and provide a higher rate of conversion of CO₂ to methane. Our concept develop this research by assuming that zeolites can provide additional hydrogen for the methanation process from the Brønsted acid centers in their structure, which have been found to supply protons for catalytic interactions. The

measurement of methane in the gas mixture released from the coal ash zeolite confirms the hypothesis of hydrogen supply from the zeolite structure and its participation in the CO₂ methanation, since no hydrogen was introduced from an external source in the presented study. Methanation of CO₂ without catalytic assistance is a slow process requiring elevated temperatures due to the endothermic nature of the process. Catalysts that are studied to accelerate the conversion of CO₂ to methane are based on nickel or bimetallic systems supported on a ceramic support (CeO₂, TiO₂, Al₂O₃, zeolites). It is reported that iron-based catalysts show high activity in the methanation process, which is explained by the reduction of iron oxides and the formation of carbides. The zeolite-like materials obtained by alkaline conversion of coal ash represent self-organized catalytic systems in which the support function is performed by the zeolite matrix, and the metal particles transferred from the raw ash act as active catalytic centers. In this case, the studied fly ash conversion product with a high content of iron oxides, which are transferred in a significant percentage to the final product, exhibits a dual adsorption and catalytic function in CO₂ capture.

The results of these studies, as well as the description of the mechanism of CO₂ methanation on coal ash adsorbent/catalysts, are summarized in the following publications:

D. Zgureva, S. Boycheva, Utilization of carbon emissions generated in thermal power plants for the production of synthetic fuels: an overview, Energy Forum 2020, International House of Scientists "F.J. Curie", Varna, Bulgaria, Proceedings, pp. 270-293, Scientific and Technical Union of Power Engineers in Bulgaria, ISSN 2367-6728;

S. Boycheva, D. Zgureva, Studies on the CO₂ adsorption onto coal fly ash zeolites at elevated pressures, Session V, Climate Change Mitigation and Adaptation, CEST ID 298, XVIIth International Conference on Environmental Science and Technology, Athens, 1-4 September, 2021, Greece, <https://cest.gnest.org/sq/climate-change-mitigation-and-adaptation-3>;

S. Boycheva, D. Zgureva, Development of dual-function materials by utilization of coal combustion by-products for CO₂ capture and conversion into synthetic fuel, XVIII International Congress Summer Session "Machines, Technologies, Materials", 08-11.09.2021 Varna, Bulgaria, Proceedings, vol. 3, ISSN 2535-0021, pp. 259-262.

Zgureva, D.M., Boycheva, S.V., Filipov, K.B. Fly ash zeolites as a dual system for simultaneous CO₂ capture and its utilization in the production of synthetic gas (2021) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1032 (1), art. no. 012032, DOI: 10.1088/1757-899X/1032/1/012032

5. Investigation of the utilization of coal ash by alkaline conversion in zeolites for adsorption, catalytic destruction and detection of atmospheric pollutants

The publications, equivalent to a monographic work, summarize the research and application of alkaline converted coal ash from various thermal power plants under established optimal process parameters for obtaining zeolite Na-X with application in unmodified and modified form for adsorbents and catalysts. The publications attached under indicators G7, G8 and Z complement the research in this direction by presenting detailed results of the study and categorization of coal ash from large thermal power plants, tracking the optimization the alkaline conversion of coal ash according to the various technological schemes. The so-called fly ash is micro-sized dust particles that are carried away with the flue gas, and their emission into the atmosphere is prevented by their separation from the gas in dust-collector devices such as electrostatic precipitators (electrofilters). The mechanism fly ash formation is described in **S. Boycheva, S. Miteva, D. Zgureva, I. Marinov, Characterization of fly ashes from thermal power plants in Bulgaria supplied by lignite coal XXVIII Scientific Symposium with International Participation Situation in Ecologically loaded Regions of Slovakia and Central Europe, 24–25. October 2019, Slovakia, Hrádok, Proceedings pp. 97-104, ISBN 978-80-89883-10-3.**

In pulverized coal-fired steam generators, more than 85% of the mineral mass of the coal is released as fly ash and only less than 15% remains as bottom ash in the furnace chambers. The aim of current research is the utilization of fly ash, which is the main solid-phase waste from coal-fired thermal power plants. The chemical and phase composition of the fly ash is influenced by the composition of the coal, the temperature of the combustion process and the cooling rate of the ash particles. A comparative analysis of the chemical and phase composition of fly ash obtained as average samples from the electrostatic precipitators of Unit 5 of TPP Maritsa-East 2, Unit 1 of TPP AES Galabovo and Unit 3 of TPP Contour Global was performed, the type of crystalline phases was identified, the ratios of amorphous/crystalline constituents and the Si/Al ratio in their composition were determined. The influence of the composition and characteristics of the raw ash on the degree of alkaline conversion in zeolites was studied in **D. Zgureva, S. Boycheva, Comparative studies on the zeolitization of fly ash from the TPP "AES Galabovo" and TPP "Maritsa East 2", XX-th Scientific conference with international participation FPEPM 2015, September 13-16, 2015, Sozopol, Bulgaria, Proceedings, vol.1, 71-78, ISSN 1314-5371.**

Comparative studies were conducted on the conversion of coal ash from TPP "AES Galabovo" and TPP "Maritsa-East 2" under comparable conditions, and it was found that the higher proportion of the amorphous component in the composition of the ash resulted in a higher yield of a Na-X zeolite phase at similar Si/Al ratios. It has been established that the ash from the both thermal power plants is a suitable starting material for obtaining highly porous zeolite Na-X, and the applicability of the proposed technological approaches for the conversion of ash from different TPPs has been confirmed.

Later, extensive research was conducted on the applicability of the energy-free atmospheric crystallization approach, which is based on the formation of natural zeolites, named "quasi natural synthesis". The tendency to increase the yield and the specific surface of

the zeolite product with an increase in the amorphous component in the raw ash is confirmed. It was found that for an alkaline conversion during 7-14 months, the product obtained was a zeolite Na-X accompanied by a phillipsite (FPI) in the longer synthesis period. This approach of coal ash utilization is promising for large-scale waste processing due to its technological functionality, zero energy consumption and low operating costs. It can be easily applied to coal ash disposal sites, as well as to recover long-term landfilled waste. Details of the study are published in **Zgureva, D., Stoyanova, V., Shoumkova, A., Boycheva, S., Avdeev, G., Quasi natural approach for crystallization of zeolites from different fly ashes and their application as adsorbent media for malachite green removal from polluted waters (2020) Crystals, 10 (11), art. no. 1064, pp. 1-16. DOI: 10.3390/cryst10111064**

The influence of the temperature of the fusion stage of the reaction mixtures in two-step synthesis, the concentration of the alkaline activator and the duration of the hydrothermal treatment on the type and characteristics of the resulting zeolite product have been studied in the publications: **D. Zgureva, S. Boycheva, Synthesis of highly porous zeolites from fly ash obtained by combustion of lignite coal, XVIII Scientific Conference with International Participation, FPEPM 2013, 15.09-18.09.2013, Sozopol, Bulgaria, Proceedings, vol.1, 166-173, ISSN 1314-5371;**

D. Zgureva, S. Boycheva, Utilization of fly ash byproduct from the coal combustion in environmental protection systems, Resources of Danubion Region: the Possibility of Cooperation and Utilization, Eds: L. C. Popovic, M.Vidakovic, D.S. Kostic, Belgrade, Humboldt-Club Serbien, 2013, ISBN 978-86-916771-1-4, pp.389-404;

S. Boycheva, D. Zgureva, A. Shoumkova, Recycling of Lignite Coal Fly Ash by its Conversion into Zeolites, Coal Combustion and Gasification Products, 7, 1-8, 2015, ISSN 1946-0198, doi:10.4177/CCGP-D-14-00008.1;

Zgureva, D., Boycheva, S. Synthesis of highly porous micro- and nanocrystalline zeolites from aluminosilicate by-products (2015) Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, pp. 199-204. DOI: 10.1007/978-94-017-9697-2_21.

Fusion temperature was found not to affect the conversion mechanism in the range 550–850 °C, but the alkaline activator/coal ash ratio, temperature and duration of the hydrothermal treatment determine the type of zeolite phase. Zeolite Na-X is obtained as an intermediate phase, and out of the optimal range of process conditions for its preparation, it converts into other zeolite phases. Investigating the order of thermodynamic stability of the likely zeolite phases that can be obtained from a given ash composition is important in managing the ash conversion to a desired and defined product. To establish the optimal conditions for the conversion of coal ash into a selected zeolite phase (FAU, LTA, CHA, GIS, SOD), the crystallization fields were described depending on the hydrothermal activation times and the alkaline reagent/fly ash ratios. The order of thermodynamic stability for the preparation of five industrially relevant zeolitic phases was established. The results are published in: **D. Zgureva, S. Boycheva, Crystallization fields of zeolite structures from lignite coal ashes, Energy Forum 2018, June 26-27, 2018, International Home for the**

Invalids "F.J. Curie", Varna, Bulgaria, Proceedings, 51-57, Ed. Scientific and Technical Union of Power Engineers in Bulgaria, ISSN 2367-6728;

The possibility of reducing energy costs for alkaline conversion of coal ash with maximum utilization of the aluminosilicate component (amorphous and crystalline) from the composition of the ash by means of a hybrid synthesis involving alkaline melting of the reaction mixture, followed by atmospheric crystallization, was investigated. A comparative assessment of energy costs for the process in kWh/kg produced product was made for three technological schemes of alkaline conversion: two-stage synthesis alkaline melting - hydrothermal activation, hybrid synthesis alkaline melting - atmospheric crystallization and one-stage process of atmospheric crystallization. The results of the conducted research are published in **D. Zgureva, S. Boycheva, Novel technical and economical superior approach for synthesis of zeolites from coal fly ash, Fourth National Conference with International Participation, "Ecological Engineering and Environment Protection" (EEEEP'2015), Burgas, 3-6 June 2015, published in "Ecological Engineering and Environment Protection", No 2, 2015, p. 12-18, ISSN: 1311-8668.**

In **S. Miteva, D. Zgureva, S. Boycheva, Ultrasound-assisted synthesis of zeolite Na-X from coal ash for applications in environment protection technologies, SCEESD, Student Conference "Energy efficiency and sustainable development", 4th to 7th December 2018, University Ss Cyril and Methodious, Scopje, Macedonia, Book of Papers SCEED, 2018** initial experiments have been conducted on replacing magnetic homogenization, which is a time-limiting step, with ultrasonic homogenization to accelerate the dissolution of the aluminosilicate components in an alkaline solution in order to shorten the overall duration of the process. The optimal duration of ultrasonic homogenization was also investigated. Subsequently, the preparation of Na-X zeolite with submicron morphology by ultrasonic homogenization of the reaction mixtures, favorable for catalytic applications, was studied in detail. The effects of ultrasonic treatment and additives on the zeolitization process were investigated. Coal ash Na-X zeolites prepared by ultrasonic homogenization are characterized by nanocrystalline morphology and mixed micro-mesoporous structure with higher external specific surface compared to microcrystalline Na-X zeolite prepared by magnetic stirring. The necessity for intermediate conditioning of the reaction mixture under ambient conditions between the stages of ultrasonic treatment and hydrothermal activation for the polymerization of the hydrogel and its subsequent crystallization was established. An optimal ultrasonic treatment duration of 15 min was found to obtain a product with a nanocrystalline morphology and a high Na-X zeolite yield of almost 90 wt.% by two-step synthesis. The resulting product has excellent thermal stability due to the high Si/Al ratio. Ultrasound-assisted synthesis is suitable for obtaining high-quality nanocrystalline zeolite Na-X from coal ash for efficient catalysts. The results of the study were published in **Boycheva, S., Marinov, I., Miteva, S., Zgureva, D., Conversion of coal fly ash into nanozeolite Na-X by applying ultrasound assisted hydrothermal and fusion-hydrothermal alkaline activation (2020) Sustainable Chemistry and Pharmacy, 15, art. no. 100217, DOI: 10.1016/j.scp.2020.100217.**

For the first time, the concept of application of products from the alkaline conversion of coal ash in technologies with a significant economic potential and ecological effect is presented:

adsorbents, catalysts and photosensitive media, motivated by the comparison of the characteristics and composition of the obtained zeolites with the requirements imposed on the materials for relevant applications. Subsequently, the concept was developed through in-depth and systematic studies. The research concept and guidelines are published in: **S. Boycheva, S. Miteva, I. Marinov, D. Zgureva, Synthesis of zeolites from coal ashes for adsorption, catalytic destruction and detection of atmospheric pollutants, Energy Forum 2018, June 26-27, 2018, International House of Scientists "F. J. Curie", Varna, Bulgaria, Proceedings, pp. 58-72, Scientific and Technical Union of Power Engineers in Bulgaria, ISSN 2367-6728.**

In the publications **D. Zgureva, S. Boycheva, Utilization of fly ash from combustion of solid fuels for the synthesis of zeolites, Bulgarian Science, issue 75, 2015, 12-24, ISSN:1314-1031** and **D. Zgureva, S. , Boycheva, TPP with zero emissions through synthesis of zeolites by coal fly ash and their application for capturing of carbon dioxide, XIX Scientific conference with international participation FPEPM 2014, 14-17 September 2014, Sozopol, Bulgaria, Proceedings, vol.1 , 132-139, ISSN 1314-5371 the idea of closed-loop environmental protection in coal thermal power plants by utilization of coal ash via conversion in carbon emission adsorbents is presented.** The benefits for improving the environmental characteristics of a given coal plant and the technical-economic effect on flue gas cleaning processes have been **investigated**. The proposed concept is supported by **experimental studies** of CO₂ adsorption at 0.1 MPa in **equilibrium and in dynamic conditions**. A physical adsorption mechanism under **pressures close to the atmospheric** was established by infrared spectroscopy of adsorbents exposed to CO₂. The experimental conditions for measuring the adsorption of CO₂ by coal ash zeolites were established using a volumetric adsorption analyzer Tristar II 3020. The measurements were carried out at 25 experimental points in the range of relative pressure $p/p_0=0.001-0.03$, where p_0 is the pressure of CO₂ saturation (3485.6769 kPa at 0 °C). The results are published in **I. Marinov, D. Zgureva, S. Boycheva, Equilibrium adsorption of carbon dioxide onto zeolite sorbents obtained from solid wastes, SCEESD, Student Conference "Energy efficiency and sustainable development", 4th to 7th December 2018, University Ss Cyril and Methodious, Scopje, Macedonia, Book of Papers SCEED, 2018.**

The promising results obtained from the catalytic tests of coal ash zeolites for the oxidation of volatile organic compounds provoked further research into the possibilities of increasing their catalytic activity, one of which is the plasma treatment of their surface to obtain the so-called hierarchical catalysts. The modification of coal ash zeolites with microwave plasma treatment is carried out in order to increase their mesoporosity and hydrophobicity, which is a prerequisite for better catalytic efficiency. Hierarchical zeolites show different textural parameters after treatment in a radio frequency plasma generator with two plasma agents CHF₃ and SF₆ at two different exposure durations — 30 and 60 s. Treatment with SF₆ plasma negatively affects the textural properties of the catalysts, while with CHF₃ it favors the formation of mesoporosity and improves the reducibility and catalytic activity of all investigated samples. The conducted UV-Vis spectral studies, X-ray photoelectron spectroscopy XPS studies and thermo-programmable reduction TPR show the formation of finely dispersed iron oxides of the type Fe₃O₄ and Fe₂O₃ in the zeolite structural network. It was established that the plasma treatment leads to a redistribution of the iron oxide particles on the surface of the catalysts, which facilitates the easier release of oxygen in the plasma-treated zeolites and significantly favors the oxidation reaction according to the

Mars–van-Krevelen mechanism. The development of efficient and economically beneficial catalysts with waste recovery will contribute to the saving of valuable raw materials such as precious metals, to the development of a circular economy and intelligent waste management. The results of this study are published in **Boycheva, S., Zgureva-Filipova, D., Popov, C., Lazarova, H., Popova, M. Plasma-Modified Coal Fly Ash Zeolites with Enhanced Catalytic Efficiency toward the Total Oxidation of Volatile Organic Compounds as Low-Cost Substitutes for Platinum Group Metals Catalysts (2022) Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 219 (15), art. no. 2100632. DOI: 10.1002/pssa.202100632.**

One of the innovative directions for the application of alkaline-converted coal ash with significant ecological and technological potential is optical sensing, for which there is a lack of knowledge and is an emerging scientific research of interest. This necessitated conducting systematic research to establish the experimental procedures for obtaining thin-layer composite structures with an optically active component coal ash zeolite. The influence of the size of the zeolite particles, the duration of grinding to reduce their size while preserving the zeolite structure, and the amount of zeolite for optimal doping of the niobium oxide matrix were investigated. Procedures have been developed for determining the spectral dependences of the optical constants (refractive index, extinction coefficient, reflection coefficient and transmission coefficient) and optical determination of the thickness of the layers. Morphology and structure of the thin layers were investigated depending on the degree of alloying and the size of the zeolite particles. The change of optical parameters during the exposure of the layers to different analytes was investigated. The research conducted and the results obtained are described in:

Lazarova, K., Boycheva, S., Vasileva, M., Zgureva, D., Georgieva, B., Babeva, T. Zeolites from fly ash embedded in a thin niobium oxide matrix for optical and sensing applications (2019) Journal of Physics: Conference Series, 1186 (1), art. no. 012024, DOI: 10.1088/1742-6596/1186/1/012024;

K. Lazarova, S. Boycheva, M. Vasileva, D. Zgureva, T. Babeva, Influence of the Size of Coal Ash FAU Zeolites Used as Dopants on the Sensing Properties of Nb₂O₅ Thin Films, The 2nd Coatings and Interfaces Web Conference (CIWC 2020), Mater. Proc. 2020, 2, 3; doi:10.3390/CIWC2020-06829

Lazarova, K., Boycheva, S., Vasileva, M., Zgureva, D., Babeva, T. Effect of Milling Time on the Sensing Properties of Fly Ash Zeolite Composite Thin Films, (2021) Engineering Proceedings, 6 (1), art. no. 55, DOI: 10.3390/I3S2021Dresden-10068

6. Investigation of the utilization of coal ashes through their alkaline conversion in zeolites for water purification and radioactive waste processing systems

The utilization of coal ash adsorbents and ion exchangers as an economically advantageous alternative to natural zeolites for the decontamination of radioactively contaminated waters and liquid radioactive waste has been investigated. The use of zeolites with good ion exchange ability is an established practice in the decontamination of radioactive liquid waste. Zeolite ion exchangers have been applied for the deactivation of waters and soils from radioactive cesium (¹³⁷Cs), strontium (⁹⁰Sr), etc. isotopes in all major accidents in the history of nuclear power (Three Mile Island NPP in 1979, Chernobyl NPP in 1986 and

Fukushima Daiichi NPP in 2011). Zeolites are incorporated into cementing and glass-forming matrix for encapsulation and safe storage of radioactive waste. After the accidents, huge amounts of natural zeolites were used to build protective barriers, for agricultural applications in contaminated areas, to decontaminate drinking water, as well as to extract radionuclides from drainage water. Ion exchange mechanisms and capacities are described in: **Zgureva, S. Boycheva, Synthetic zeolitic ion-exchangers from coal ash for decontamination of nuclear wastewaters, Annual Conference of Bulgarian Nuclear Society, 02-05.09.2015, Sozopol, Bulgaria, BgNS TRANSACTIONS, 20 (2) 2015, 132-136, Bulgarian Nuclear Society, ISSN 1310-8727;**

N. Yordanova, D. Zgureva, S. Boycheva, Synthesis of zeolites from fly ash with application in systems for radioactive waste water decontamination, ENERGY FORUM, 22-25.06.2016, Scientific and Technical Union of Power Engineers in Bulgaria, International House of scientists "F.J. Curie", Varna, Bulgaria, Proceedings, vol.3, 23-28. ISSN: 2367-6728.

The following three publications complete the studies presented in the equivalent monographic work publications on the adsorption and ion exchange characteristics of coal ash zeolites in the purification of waters of organic pollutants and heavy metals. The adsorption efficiency of zeolites of different phases, obtained from coal ash from different thermal power plants was investigated. The applicability of the approach for obtaining effective and economically advantageous adsorbents for water purification from a wide range of solid-phase waste from combustion in thermal power plants has been proven. All tested adsorbents are characterized by 96 % efficiency in cleaning water from toxic dyes (tests were carried out with different MG, IC, MB dyes). Model studies show a high correlation of the experimental data with a second-order kinetic model. The results are described in **Zgureva, D., Stoyanova, V., Shoumkova, A., Boycheva, S., Avdeev, G., Quasi natural approach for crystallization of zeolites from different fly ashes and their application as adsorbent media for malachite green removal from polluted waters (2020) Crystals, 10 (11), art. no. 1064, pp. 1-16. DOI: 10.3390/cryst10111064.**

Coal ash zeolites activated with nanoparticles of magnetite and other metal oxides were obtained in situ during their crystallization or by post-synthesis impregnation. Magnetically active adsorbents were also obtained by hybrid synthesis, combining the advantages of two-step synthesis to achieve a high specific surface area of the product and the one-step hydrothermal synthesis to store the magnetoactive spinel oxides (magnetite and maghemite) and to preserve their magnetic properties. In this way, the adsorption characteristics of the zeolites are improved, their catalytic activity for Fenton oxidation of organic pollutants in water is increased, and their magnetic properties allow easy removal of the adsorbents/catalysts from the purified water at the end of the process. The research was published in **S. Boycheva, D. Zgureva, Conversion of coal fly ash to zeolite-based iron oxide magnetic nanocomposites, Ecological Engineering and Environment Protection, No 1, 2020, p. 30-35;**

S. Boycheva, I. Marinov, D. Zgureva, S. Miteva, D. Behunová, M. Václavíková, Application of coal ash zeolites for removal of heavy metals and dyes from polluted waters, XXVIII Scientific Symposium with International Participation Situation in

7. Development of methodology for experimental and model studies of the surface characteristics of adsorbents and catalysts

The surface characteristics of solids are key to their application as adsorbents and catalysts. This requires reliable measurement of surface parameters and obtaining reliable results. The selection of the conditions for the pretreatment of the materials (pre-degassing) and of a suitable analyte (helium, nitrogen, carbon dioxide) are important for the reliability of the results and are determined according to the specifics of each object. The method for studying the surface characteristics of solids by adsorption of gas molecules is standardized by ISO 9277:2010, and numerical calculations of surface properties - in ISO 14488. Despite the application of standardized approaches and models, a number of factors can influence the reliability of results, especially when developing new materials for which there is no reference data for comparison. This necessitated a careful analysis of the results of a large number of studies on different materials to identify factors that affect adsorption/desorption measurements, including possible operator errors. The sequence of the applied experimental procedure for measuring surface characteristics of the investigated substances is visualized in Fig. 3.

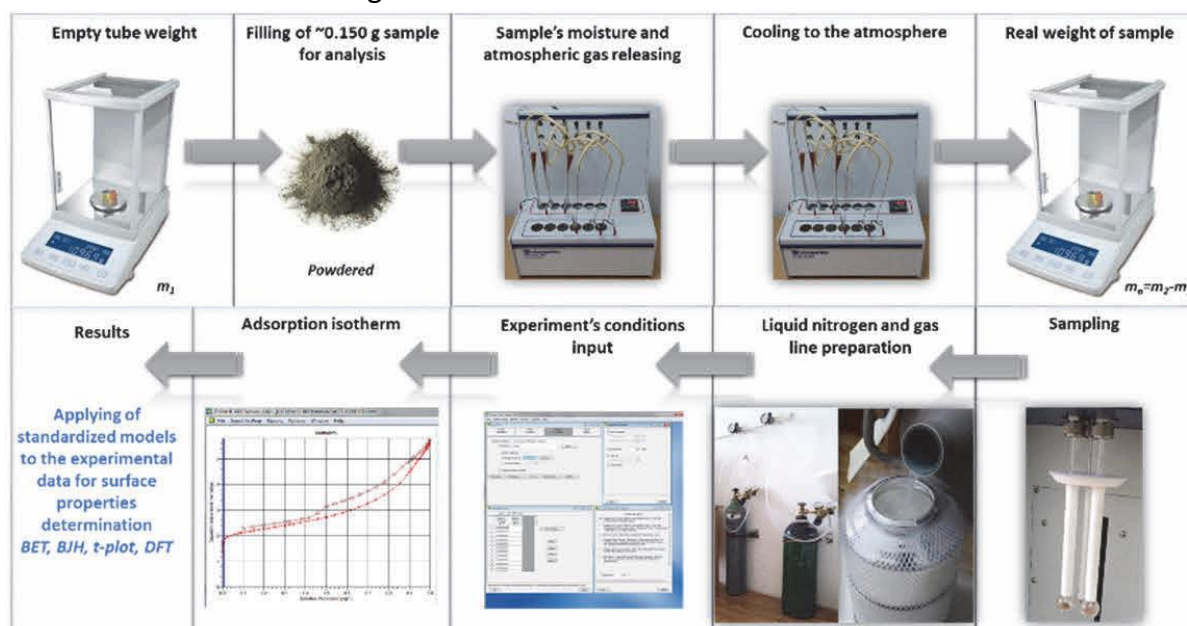


Fig. 3. Sequence of the experimental procedure for studying the surface characteristics of adsorbents and catalysts.

The applicability of standardized models to experimental isotherms to determine surface characteristics is presented in Fig. 4.

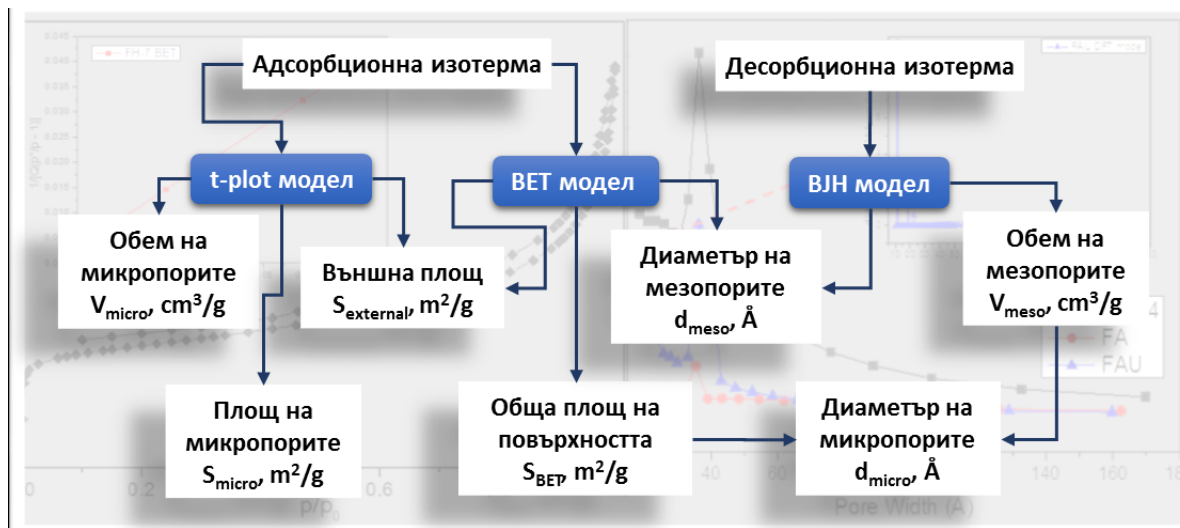


Fig. 4. Standardized models applied to experimental isotherms for determining surface characteristics

The methodology has been summarized and presented at international conferences:

S. Boycheva, D. Zgureva, Experimental and numerical studies of surface properties of solids by physical adsorption technique, Proceedings of the Humboldt-Kolleg, Varna, September 18 – 21, 2019, In: Science without Borders: Alexander von Humboldt's Concepts in Today's World, (L.Taseva, R. Argirova, D.a Boteva, M. L.Grilli, T. Vlad-Bubulac, Eds), 2020, pp. 154-171, Faber Publishing House, 2020, ISBN 978-619-00-1217-7;

D. Zgureva, S. Boycheva, K. Filipov, Comparative studies on the determination of specific surface area of solids by adsorption of different gases, International Scientific Conference UNITEX'2019, 15–16 November 2019, Technical University of Gabrovo, Proceedings, University Publishing House "V. Aprilov" – Gabrovo, 2019, ISSN 1313-230X vol. III, pp. III-321-III-324.

The analysis of the N_2 -adsorption/desorption isotherms of the studied coal ash conversion products is in accordance with the updated IUPAC classification (1985), introducing six types of isotherms and four types of hysteresis loops delineated by the adsorption and desorption curves of the isotherms. The raw coal ash is characterized by a type II N_2 -adsorption isotherm, which is typical of non-porous or macroporous materials with a small specific surface area. Measured values for the specific surface area of coal ash are of the order of $10 \text{ m}^2/\text{g}$. The reference pure synthetic zeolite Na-X shows a type I adsorption isotherm with a narrow hysteresis loop of type H4, typical of microporous materials, and its specific surface area reaches $800 \text{ m}^2/\text{g}$. The investigated Na-X coal ash zeolites are characterized by type IV N_2 -adsorption/desorption isotherms with a wide H3 hysteresis loop, typical of materials with a mixed micro-mesoporous structure, which is an advantage for accelerated mass transfer in adsorption and desorption processes in comparison with microporous adsorbents, and is a prerequisite for the lower temperature regeneration of adsorbents with mixed porosity. The presence of mesopores predetermines a higher adsorption capacity at elevated pressures. A

detailed analysis of the results of the surface studies of the raw material, reference zeolite and coal ash zeolites have been presented at a number of conferences and published in:

Boycheva, SV, Zgureva, DM Surface studies of fly ash zeolites via adsorption/desorption isotherms, Bulgarian Chemical Communications: vol. 48 Special Issue: A, pp.: 101-107 Published: 2016, ISSN: 0324-1130 Web of Science Accession Number: WOS:000377707900016;

D. Zgureva, S. Boycheva, Surface studies of fly ash zeolites for their application as carbon dioxide adsorbents, 20th Scientific conference with international participation FPEPM 2015, 13-16 September 2015, Sozopol, Bulgaria, Proceedings, Vol. 1, 79-86, ISSN 1314-5371;

S. Boycheva, I. Marinov, D. Zgureva, C. Popov, Experimental on the microwave plasma modification onto the surface of microporous fly ash zeolite, Energy Forum, 7-10 September 2021, International House of Scientists „F.J. Curie”, Varna, Bulgaria, Conference proceeding pp. 114-123. Edition of Scientific and Technical Union of Power Engineers in Bulgaria, ISSN 2367-6728.

8. Development of thin film media for photovoltaic cells

The effective utilization of solar energy as an environmentally sustainable alternative to the production of energy from conventional fuels requires the improvement of photovoltaic panels. The main used semiconductor material exhibiting photovoltaic effect is silicon, gallium arsenide, chalcogenides, and etc. Aluminum-doped zinc oxide (AZO) is a popular, cost-effective and non-toxic material that finds application as a conducting medium with a wide optical window (transmissive) in the visible and near-infrared region of the spectrum. It is suitable for photovoltaic, photonic and sensor devices and is applied as a front transparent conductive electrode for thin-film silicon photovoltaic cells. For this application, the AZO layer must be conductive and highly transmissive to incoming light. By optimizing the morphology of the AZO layer, a higher efficiency of solar energy utilization, and hence of the photovoltaic cell, is achieved. In the presented publication, a huge set of experimental data is obtained on the electrical, optical, structural and morphological properties of aluminum-doped zinc oxide (Al:ZnO), the so-called AZO thin film structures. The AZO layers were deposited by radio frequency sputtering of targets with ZnO mixed with 2 wt% Al₂O₃. It was found that AZO layers with similar good optical and electrical properties can be obtained in different ways by suitably combining the deposition parameters. It was found that under different deposition conditions layers with a high transmission coefficient in the visible spectral region (91%) and good electrical properties (concentration of current carriers $N=1.86 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ with mobility $\mu=10-11.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). For photovoltaic applications, reducing the cost of materials and their processing are key factors in the manufacturing process.

The results achieved are published in: **Grilli, M.L., Sytchkova, A., Boycheva, S., Piegari, A. Transparent and conductive Al-doped ZnO films for solar cells applications, (2013) Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 210 (4), pp. 748-754. DOI: 10.1002/pssa.201200547, SOURCE: Scopus.**

Scientific and scientific-applied contributions

Based on the achieved results, summarized in the publications presented under indicators G7, G8 and Z, the following scientific and scientific-applied contributions can be formulated:

1. The modernization of the ion-exchange water treatment plant of the NPP Kozloduy by replacement with membrane desalination unit with proven economic efficiency and environmental friendliness has been developed;
2. The possibility of improving the fire safety of the existing installation for special gas cleaning at the NPP Kozloduy by replacing the activated carbon with refractory zeolite without the need for reconstruction has been proven;
3. The guidelines for limiting the risks of chromium supply for construction materials for main equipment in double-circuit NPPs are systematized, and the reliability of the applied water-chemical regime in the second circuit is proven by evaluating the microstructure and surface condition of the main construction material in contact with the cooler;
4. A laboratory system has been developed to study the thermochemical heat storage in powdery and granular porous materials. The possibility of utilizing coal ash to obtain economically advantageous and environmentally friendly media for efficient thermochemical heat storage in water adsorption/desorption cycles with an energy density comparable to that found in commercial media produced from pure raw materials was proven;
5. Based on the studies on the mechanism and conditions for the utilization of carbon emissions by methanation, studies on the chemisorption of carbon dioxide at elevated pressure on bifunctional adsorbent/catalysts obtained by the utilization of coal ash have been carried out, and a mechanism of methanation of CO₂ with hydrogen delivery from the acid centers in the zeolite structures has been demonstrated;
6. The applicability of the technological approach for the utilization of coal ash sampled from different TPPs in a wide range of variation in its chemical and phase composition through alkaline conversion, as well as for the utilization of deposited coal ash has been proven. The products of alkaline conversion of coal ash of different composition and origin, obtained at optimal process parameters, are applicable as effective adsorbents and ion exchangers in the purification of water from heavy metals, organic compounds and radioactive isotopes;
7. A reliable experimental and model methodology has been developed to study the surface characteristics (specific surface area, average diameter and size distribution of micro- and mesopores, free volume, external surface area, etc.) of new materials with a complex composition and texture obtained by recovery of waste, for assessment of their applicability as adsorbents and catalysts;

8. Hybrid procedures of alkaline conversion of coal ash and for post-synthesis modification have been developed to improve the energy efficiency of its processing and to increase the catalytic activity and adsorption efficiency of the obtained products, as well as to impart magnetic properties to adsorbents and catalysts for their easy technological removal from treated environments;
9. By systematic experimental studies the optimal conditions for obtaining high-quality nanocrystalline zeolite Na-X by two-step alkaline synthesis and ultrasonic homogenization with favorable surface characteristics and homogeneous distribution of the iron oxide phases transferred from the starting ash have established;
10. A thermodynamic sequence has been established in the processes of alkaline conversion of coal ash, and the crystallization fields of different zeolite phases from one and the same raw ash have been outlined when the process parameters are changed;
11. An opportunity to improve the functionality and cost of photovoltaic cells by applying surface thin-film electrodes of aluminum-alloyed zinc oxide, a non-toxic, environmentally friendly and economically advantageous material, has been proposed, and the conditions for obtaining it in thin-film structures with high optical transmittance been established.