

Резюме на научните публикации, представени като равностойни на хабилитационен труд

д-р инж. Деница Згурева,
кандидат в конкурс за АД „Доцент“ в направление 5.4 Енергетика

ВЪВЕДЕНИЕ

Задълбочаването през последните десетилетия на екологичните проблеми и катаклизми, причинени от антропогенни и техногенни системи, налага разработването на технологични решения за тяхното ограничаване. Същевременно различни индустриални сектори претърпяват подем в интензитета на своето развитие, което, съчетано с развитието на бедни световни икономики и нарастващото население, води до непрестанно нарастваща енергийна консумация. Това, от своя страна, е съпроводено с нарастваща необходимост от производство на енергия и най-вече на електрическа енергия. Все още изкопаемите горива имат най-голям и нарастващ дял като първичен енергиен източник за производство на електрическа енергия. Приносът на въглеводородните горива (въглища, нефт и газ) като първични източници в световното бруто производство на електроенергия за 2018 г. е 63.9%, като въглищата имат най-голям дял от 38%. Поради необходимостта от диверсификация в енергийния сектор както от гледна точка на енергийната сигурност, така и от гледна точка на технологичната устойчивост, преустановяването на използването на изкопаеми горива не е икономически и технически осъществимо, но изисква интензивно разработване и проучване на технологични решения за намаляване на вредното въздействие върху околната среда, оказвано от процесите, протичащи в топлоелектрическите централи (ТЕЦ).

В дисертационния труд на кандидата експериментално е изследван и предложен т. нар. затворен цикъл за опазване на околната среда в ТЕЦ чрез синтез на високопорьозни зеолити от летяща пепел и прилагането им в система за адсорбция на въглероден диоксид (CO₂). Същевременно в световната научна общност се наложи терминът кръгова икономика (Circular Economy), чиято основна концепция съвпада с идеологията на дисертационния труд, а именно оползотворяване на различни отпадни продукти в полезни суровини за други технологии, като всички процеси са в контекста на екологосъобразните и устойчиви решения. В тази посока се доразвиха и експерименталните дейности, осъществявани от изследователския екип от Технически университет – София, като общата дефинирана цел на изследванията е **оползотворяване на твърдофазния отпадък, получен при изгарянето на въглищни горива в различни системи и технологии за опазване на околната среда.**

Поставените задачи за постигане на така дефинираната цел могат да се обобщят в няколко основни групи, визуализирани на Фигура 1:

- Усъвършенстване на синтеза на високопоръзъзни зеолити от летяща пепел за постигане на по-висока специфична повърхност.
- Установяване на условия на контролиран синтез за получаване на различни повърхностни характеристики на една и съща кристална структура, а именно Faujasite (FAU).
- Разработване на техники за модифициране на процедурите на синтез с цел получаване на FAU зеолити с различни приложения.
- Отлагане на тънки зеолитни слоеве от летяща пепел.
- Експериментално доказване на поставена хипотеза в дисертационния труд, свързана с влиянието на аморфната съставляваща в изходната суровина върху крайната зеолитна фаза.
- Експериментално изследване на приложимостта на пепелните зеолити в системи за динамична адсорбция на CO_2 и оценка на способността им за работа в цикличен режим адсорбция/десорбция.
- Моделни изследвания върху процесите на адсорбция на газови компоненти с цел мащабиране на получените резултати в пилотна инсталация на система за следгоривно улавяне на CO_2 в ТЕЦ.
- Експериментално изследване на възможността за прилагане на пепелните зеолити в системи за оптична детекция на компоненти от газови смеси.
- Експериментално изследване на приложимостта на пепелните зеолити за пречистване на замърсени води от тежки метали, органични замърсители и оцветители.
- Моделни изследвания върху кинетиката на реакцията при деконтаминиране на водните потоци и определяне на процесните параметри с цел по-нататъшно мащабиране на получените резултати в пилотна инсталация за пречистване на замърсени води.
- Експериментално изследване на приложимостта на пепелните зеолити в системи за каталитична деструкция на устойчиви органични компоненти.
- Експериментално изследване на приложимостта на пепелните зеолити в системи за термохимично съхранение на топлинна енергия.



Фигура 1. Визуализация на разглежданите технологии за опазване на околната среда в контекста на кръговата икономика

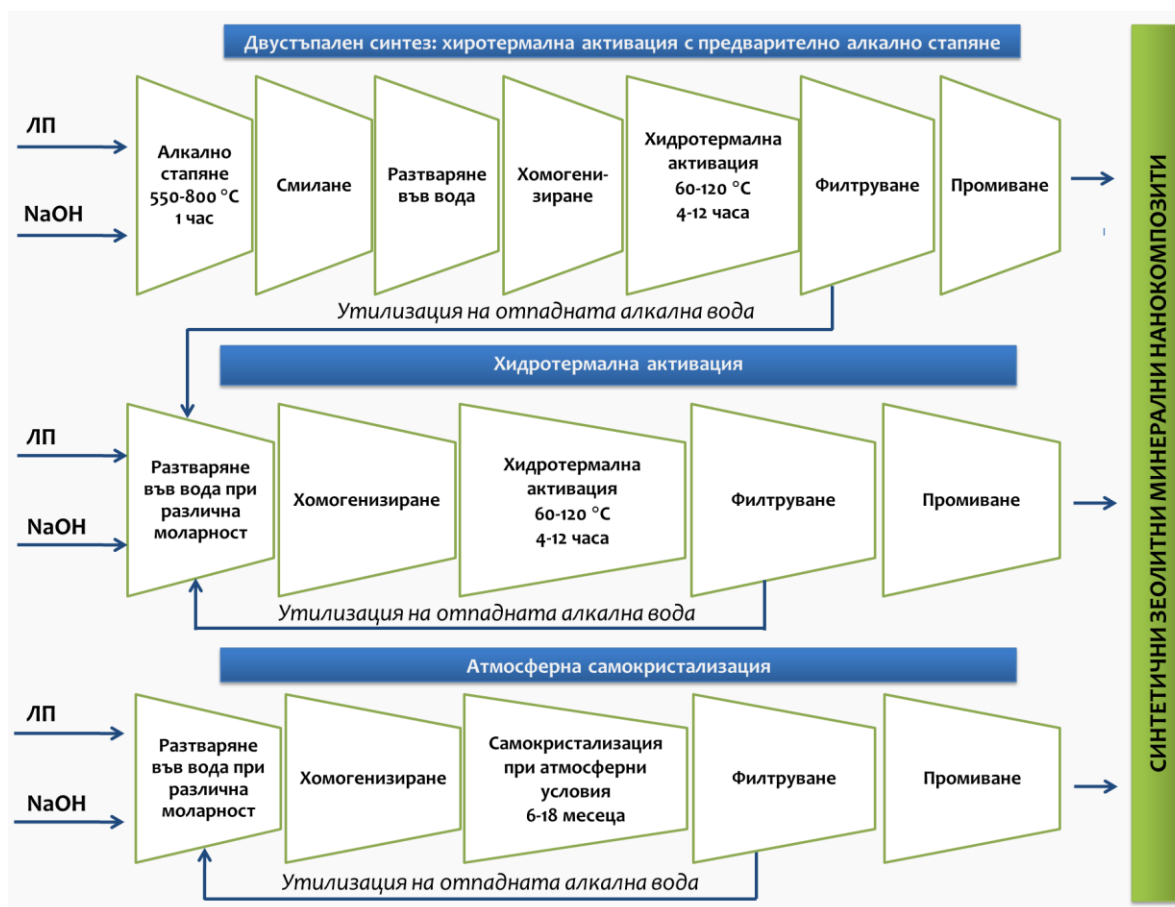
Експерименталните дейности по изследванията, публикувани в научните трудове, представени като равностойни на монографичен труд, са извършени в рамките на следните научно-изследователски проекти:

- Договор ДН17/18 „Синтез на зеолити от въглищни пепели за адсорбция, каталитична деструкция и детекция на атмосферни замърсители“, финансиран от ФНИ с ръководител доц. д-р инж. Силвия Бойчева в партньорство с два института на БАН и Universität Kassel.
- Договор ДМ17/6 „Затворен цикъл за опазване на околната среда в топлоелектрически централи чрез конверсия на летяща пепел в зеолити и прилагането им като адсорбенти на въглероден диоксид“, финансиран от ФНИ с ръководител гл. ас. д-р инж. Деница Згурева и изследователски екип от млади учени и студенти от Технически университет – София.
- Договор ДНТС 06/01 Словакия „Активирани с наночастици зеолити от летяща пепел за очистване на води“, финансиран по билатерално сътрудничество между България и Словакия с ръководител доц. д-р инж. Силвия Бойчева в партньорство с Institute of Geotechnics Slovak Academy of Sciences.

- Договор 201ПР0020-10 „Улавяне на въглероден диоксид и оползотворяването му в система за производство на синтетичен газ“, финансиран от ТУ-София НИС с ръководител гл. ас. д-р инж. Деница Згурева.
- Иновативен студентски хъб 201ИХЪБ0004-02 „Разработване на система за термохимично съхранение на енергия с работна среда зеолит от въглищна пепел/вода“, финансиран от ТУ-София НИС с ментори доц. д-р инж. Силвия Бойчева, гл.ас. д-р инж. Деница Згурева и доц. д-р инж. Асен Асенов.
- Договор ДО1-205 „Ниско въглеродна енергия за транспорта и бита“, Национална научна програма, финансирана от МОН с ръководител от страна на ТУ-София проф. дн инж. Иван Кралов.

СИНТЕЗ НА ВИСОКОПОРЪОЗНИ ЗЕОЛИТИ ОТ ЛЕТАЩА ПЕПЕЛ

В рамките на експерименталните изследвания, свързани със синтеза на зеолити от летяща пепел, са приложени три процедури, последователността на които е описана на Фигура 2.



Фигура 2. Технологични процеси в прилаганите технологии за синтез на зеолити от летяща пепел

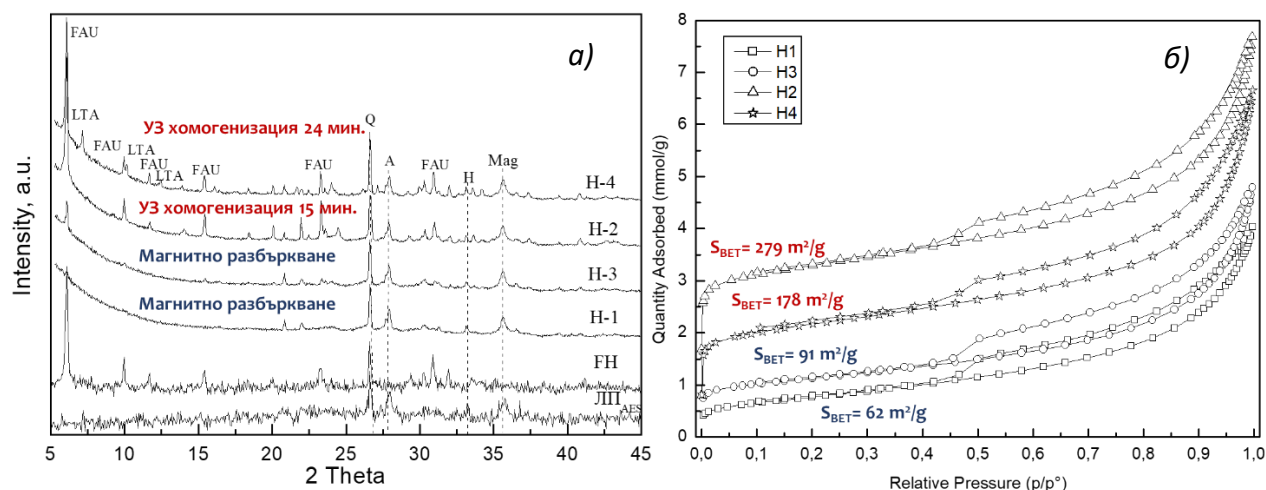
В рамките на изследването на зеолитизация на отпадния твърдофазен продукт са прилагани променливи условия при различните технологични подходи с цел определяне на контролирани условия за получаване на желаната високопорьозна структура Faujasite (FAU). Проведени са над 100 експериментални изследвания като оценката на получените резултати е извършена на база на аналитично определяне на фазовите характеристики на синтезираните материали чрез рентгеноструктурен анализ (XRD), морфологичен анализ на получените кристални структури чрез сканираща електронна микроскопия (SEM), определяне на специфичната повърхност на материалите ($S_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g) на база на експериментално построяване на N_2 -изотерми на адсорбция и десорбция при криогенни условия. При някои от синтетичните зеолити са приложени и допълнителни аналитични техники с цел изясняване топлофизичните им характеристики или на различията в механизмите, при които протичат реакциите при приложението на материалите в екологични системи. Като изходни суровини за определяне на оптимални условия на контролиран синтез за получаване на FAU зеолити чрез двустъпален синтез и чрез хидротермална активация, както и като основа за последваща модификация с цел интензифициране на каталитичната активност на пепелните зеолити, са използвани пепели, добити от електрофилтрите на ТЕЦ, изгарящи въглища от находището „Марица изток“ (Таблица 1).

Таблица 1. Състав на използваните изходни твърдофазни отпадъци за синтез на високопорьозни зеолити

Състав, wt. %	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 (FeO)	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	MnO (ZnO)	P_2O_5	TO_2
ТЕЦ „Марица изток 2“	52.70	23.40	8.70	5.80	2.80	2.40	0.01	0.01	(0.04)	-	-
ТЕЦ „Марица изток 2“ Високожелезен сепарат	30.80	18.78	27.95	10.04	2.99	3.79	1.49	1.25	-	-	0.72
ТЕЦ „AES-Гълъбово“ s1	46.58	23.26	14.73	3.01	0.81	2.49	-	-	-	-	1.31
ТЕЦ „AES-Гълъбово“ s2	65.16	24.53	(3.85)	1.28	1.23	0.98	0.87	0.78			1.31
ТЕЦ „Contour Global“	48.16	25.11	11.30	5.86	1.79	1.92	0.64	1.64	-	-	0.78
ТЕЦ „CG“ Високожелезен сепарат	27.46	14.54	46.51	5.45	1.27	2.16	0.40	0.94	0.21	0.08	0.52
ТЕЦ „Марица 3“	50.80	21.33	4.68	9.36	0.82	0.86	0.37	2.17	0.09	0.49	0.78

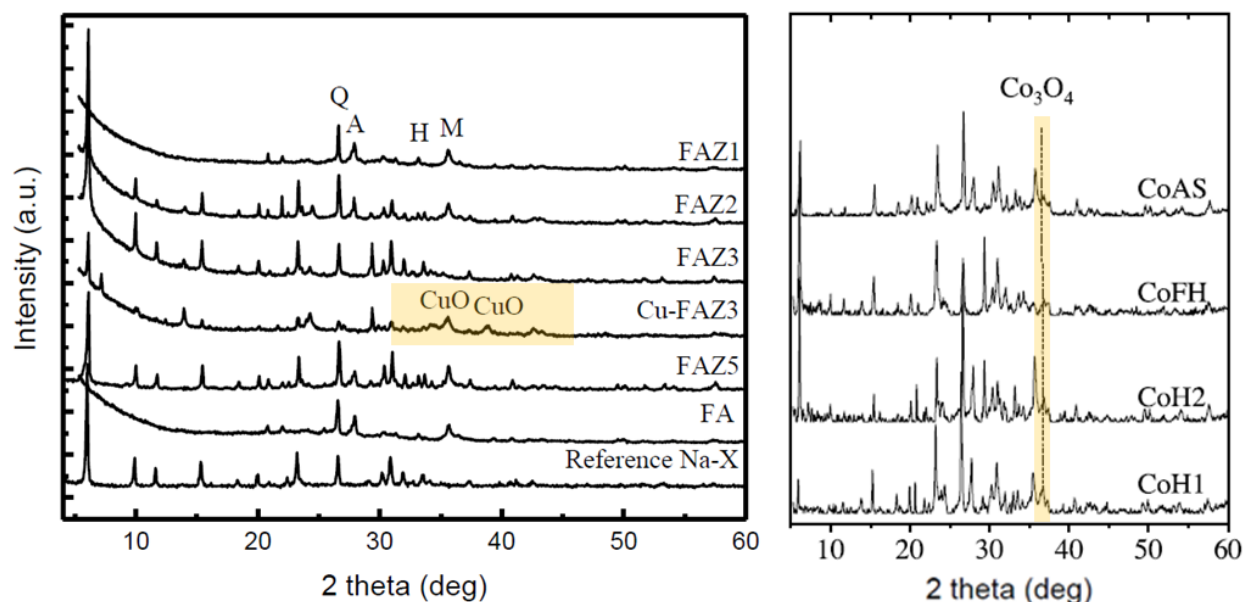
От получените резултати е установено, че замяната на магнитното разбъркване на реакционния разтвор с продължителност от 5-18 часа с ултразвукова хомогенизация води едновременно до значително съкращаване на времето на синтез и до увеличаване на добива на FAU зеолит. На Фигура 3.а са показани XRD рентгенограми на синтетични образци, получени чрез хидротермална активация (Н-серия) при тегловно съотношение ЛП/NaOH=1/2 в 100 ml дестилирана вода при 90 °C за 4 часа време на кристализация. При образците, подложени на магнитна хомогенизация на реакционния разтвор (Н-1 и Н-3) се наблюдава слаба рекристализация на изходната структура. Върху XRD спектрите на образците, подложени на ултразвукова (УЗ) хомогенизация (Н-2 и Н-4), се отчитат интензивни рефлексии на зеолитни фази, като при образец Н-2 е получена монофазна FAU структура. Увеличеното време на УЗ хомогенизация при образец Н-4 е довела до последваща рекристализация в LTA структура – ефект на метастабилност на FAU, наблюдаван и в предишни наши изследвания.

Изчислената чрез прилагане на стандартизиран BET метод към експерименталните N_2 -адсорбционни изотерми (Фигура 3.б) специфична повърхност (S_{BET} , m^2/g) на синтетичните образци потвърждава изводите, направени от рентгеноструктурния анализ. В последващите експериментални процедури по синтез на зеолити от ЛП е избрано ултразвуково третиране за период от 15 минути като оптимална процедура за хомогенизация на реакционната смес при провеждане на двустъпален синтез и хидротермална активация. Образец FH (Фигура 3.а) е получен при същите условия като Н-2, но чрез прилагане на предварително алкално стапяне при 550° за 1 час, като, очаквано, тази стъпка води до интензифициране на процеса на зеолитизация и получаване на монофазна FAU структура със специфична повърхност от 388 m^2/g .



Фигура 3. а) XRD рентгенограми на зеолитизирана летяща пепел чрез хидротермална активация (Н-образци) и двустъпална активация (FH-образец); б) N_2 -изотерми на адсорбция и десорбция на Н-образци

Модифицирането на пепелните зеолити с цел подобряване на каталитичните им характеристики е осъществено по метода на мокрото импрегниране чрез смесване на пепелен зеолит с разтворена в дестилирана вода медна или кобалтова сол ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в количество, съответстващо на 5 wt. % и последващо изсушаване. Импрегнирането е приложено към образци на пепелни зеолити с FAU структура, получени и чрез трите експериментални техники. Успешното импрегниране на синтетични зеолити с Co и Cu е установено с помощта на XRD анализ (Фигура 4).



Фигура 4. XRD спектри на пепелни зеолити, получени чрез три експериментални техники и импрегнирани с Cu и Co

Изходните и модифицираните образци са анализирани и с помощта на N_2 -физисорбция, UV-Vis спектроскопия, Moessbauer спектроскопия и термогравиметричен анализ. Импрегнирането на пепелните зеолити води до загуба на специфична повърхност поради заемане на свободните отворени пространства в структурата от металните медни или кобалтови катиони (Таблица 2). Най-съществена редукция се отчита при образците, получени чрез атмосферна самокристализация и класическа хидротермална активация, което е очаквано предвид тяхната силноразвита мезопорьозност и свободен обем, осигурен от пори с ширина над 55 Å.

Таблица 2. Специфична повърхност на пепелни зоолити, получени чрез различни техники на синтез, преди и след импрегнирани с кобалтови и медни йони

Технология на синтез	Импрегнране	$S_{\text{ВЕТ}}$ (m ² /g) на изходния пепелен зоолит	$S_{\text{ВЕТ}}$ (m ² /g) на импрегнирания пепелен зоолит
Атмосферна самокристализация	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	227	71
Двустъпален синтез с предварително алкално стапяне	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	396	224
Хидротермална активация	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	268	81
Хидротермална активация	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	220	69
Атмосферна самокристализация	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	283	180
Двустъпален синтез с предварително алкално стапяне	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	486	212

За изследване и доказване на поставената хипотеза за влияние на аморфната съставляваща в изходната ЛП върху вида и степента на зоолитизация за изследвани пепели с макрокомпонентен състав в по-широки граници, получени от изгарянето както на лигнитни, така и на кафяви и черни въглища в различни горивни системи – с твърдо и течно шлакоотделяне. Съставът и структурата на подложените на атмосферна самокристализация твърдофазни отпадъци са представени в Таблица 3.

Атмосферната самокристализацията е извършена като 10 g ЛП се добавят към 150 ml 5 M NaOH (чистота > 98%), суспензиите се поставят в затворени реакционни съдове и се оставят за стареене при стайна температура. Смесите се разбъркват за хомогенизиране през дълги интервали от време. Малка част от пробите се извеждат от съдовете след 7 и 14 месеца, промиват се с дестилирана вода до pH = 8 и се изсушават при стайна температура. Синтезираните проби бяха наименувани с префикс Z-зоолит преди съкращения FA (ЛП), последвани от тире и време на преобразуване. Прахообразните продукти са подложени на различни анализи, за да се оценят тяхната структура, морфология и повърхностни свойства.

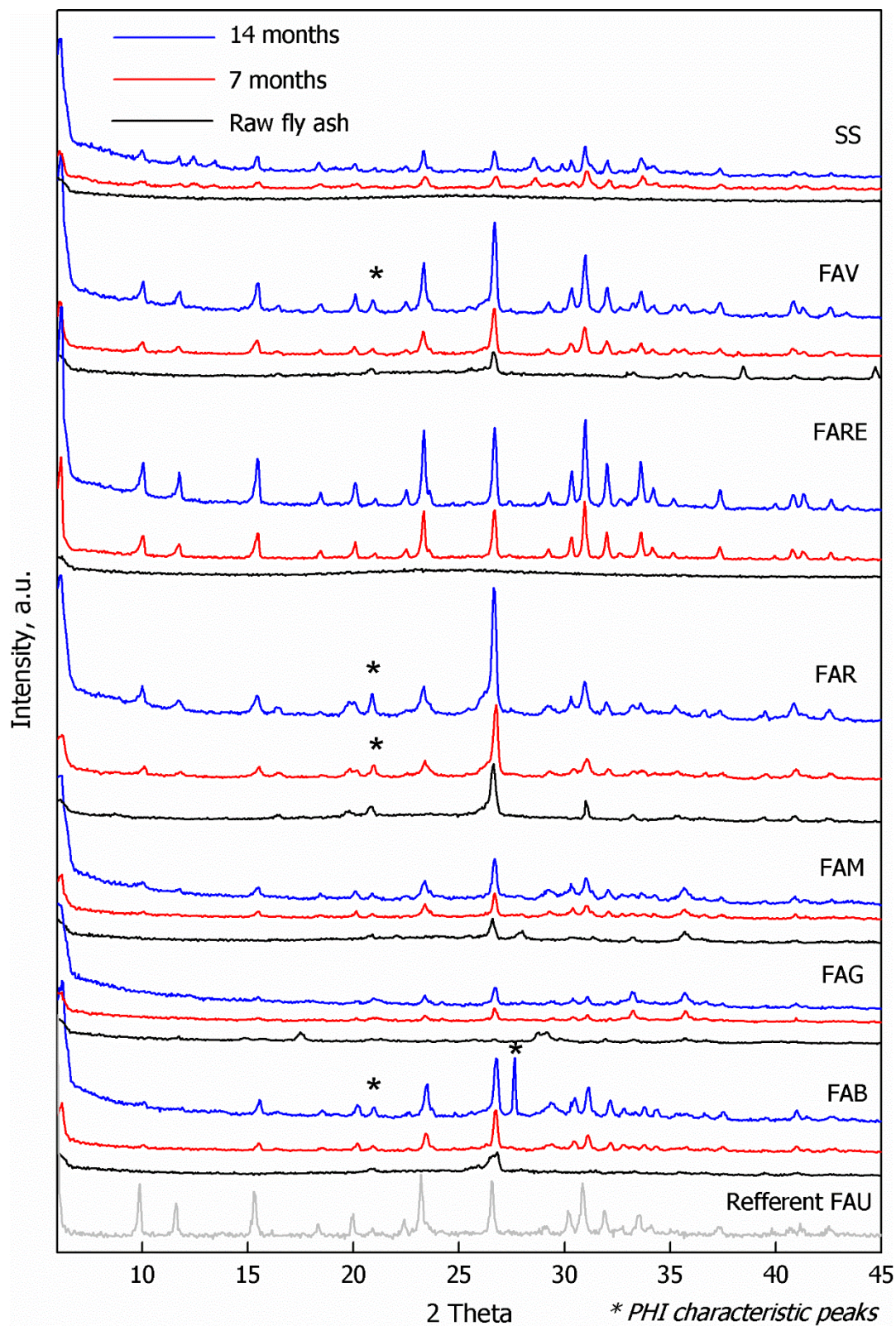
Таблица 3. Състав и аморфна маса на пепели, получени при изгарянето на различни видове въглища, подложени на атмосферна самокристализация

ЛП*	SiO ₂ wt. %	Al ₂ O ₃ wt. %	Fe ₂ O ₃ wt. %	Na ₂ O wt. %	CaO wt. %	MgO wt. %	SO ₃ wt. %	K ₂ O wt. %	TiO ₂ wt. %	AP** wt. %	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
FAB	40.29	20.49	13.59	0.79	13.11	2.14	3.21	4.09	2.30	58	1.97
FAG	12.50	8.36	45.87	0.65	6.42	0.49	25.72	0.00	0.00	36	1.50
FAM	39.51	22.89	16.09	1.78	9.88	2.58	5.34	1.34	0.59	57	1.73
FAR	54.63	28.67	5.94	0.00	1.53	1.94	1.08	4.87	1.35	54	1.91
FARE	49.30	27.02	14.40	0.00	3.23	2.08	0.00	3.98	0.00	94	1.82
FAV	46.75	27.13	10.31	1.08	3.73	1.55	2.99	6.46	0.00	65	1.72
SS	39.47	17.17	20.09	1.11	10.72	1.55	5.94	3.95	0.00	100	2.30

* FAB (ЛП от ТЕЦ "Бобовдол", кафяви въглища с високо пепелно съдържание); FAG (ТЕЦ "АЕС Гълъбово" s3, лигнитни въглища); FAM (ЛП от ТЕЦ "Марица 3" s2, лигнитни въглища); FAR (ЛИ от ТЕЦ "Република", кафяви въглища); FARE (ЛП смесена със смляна шлака от ТЕЦ "Русе изток"); FAV (ЛП от ТЕЦ "Варна", висококалорични и нискосернисти антрацитни въглища); SS (шлака от ТЕЦ "Свилоза", битумни въглища).

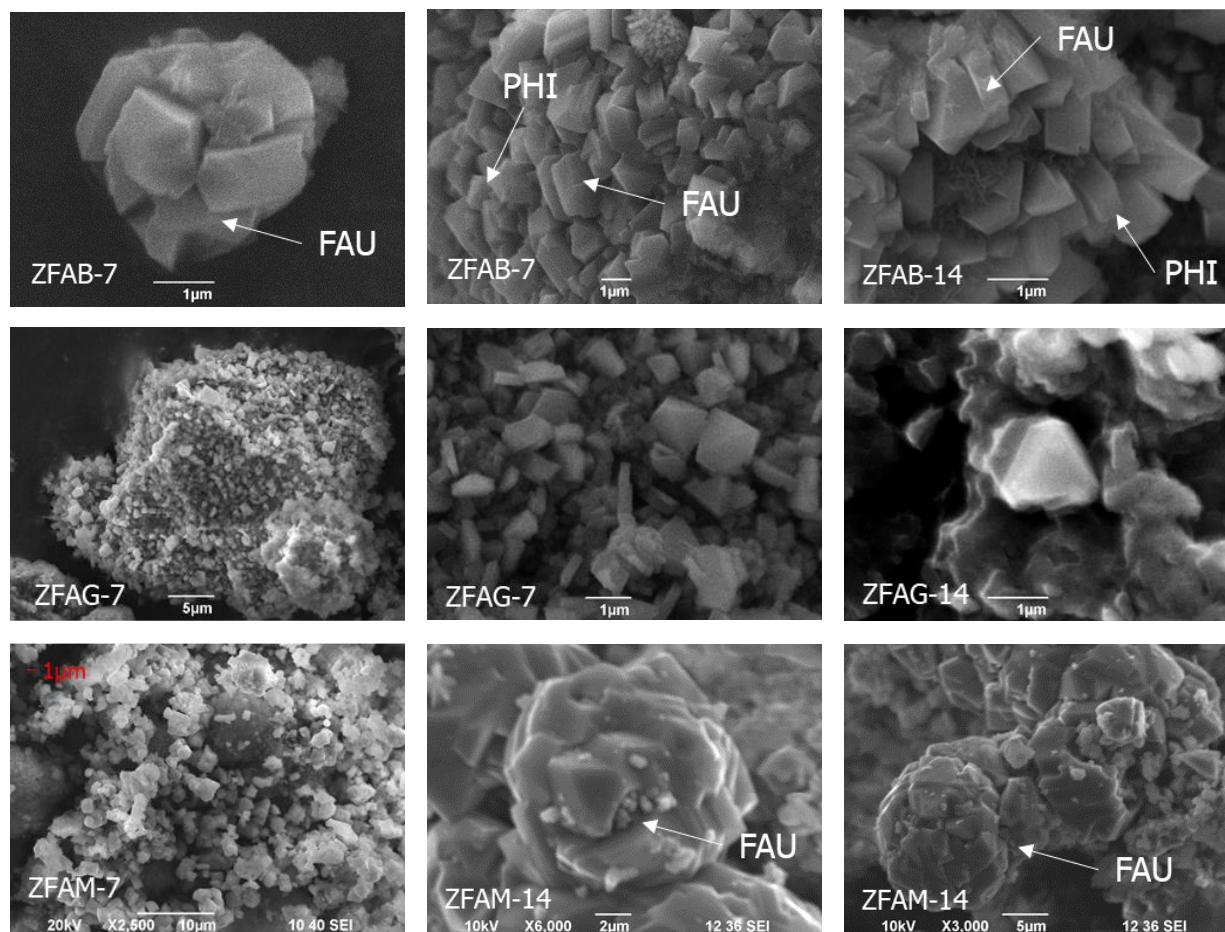
**AP е аморфната маса в структурата на образците, изчислена чрез деконволюция на XRD спектрите

Резултатите от XRD анализа са показани на Фигура 5, представяйки дифрактограмите на суровите ЛП, синтезираните образци след 7 и 14 месеца самокристализация и референтен зеолит FAU за сравнение. Най-интензивните рефлексии на FAU се откриват върху спектрите на всички пепелни зеолити при $2\theta \approx 26.6^\circ$, като пикът на зеолита се припокрива с този на кварца. По този начин присъствието на нереагирал кварц не може да бъде потвърдено еднозначно чрез XRD анализ. Само върху XRD спектрите на образците, получени от напълно аморфна сурова ЛП, като SS и FARE, несъмнено може да се счита, че интензивният пик при този ъгъл принадлежи на FAU. За пробите от всички серии по-дългото време за синтез води до леко увеличаване на интензивността на рефлексите. При зеолита, получен от FAB след 14 месеца алкално стареене, се наблюдава смес от зеолитни структури, тъй като в допълнение към FAU рефлексите се идентифицират два интензивни пика на PHI. Единичен PHI рефлекс също се появява в XRD спектрите на пробите, синтезирани от FAR и FAV. На техните дифрактограми може да се види и рамо в основата на пика при $2\theta \approx 26.6^\circ$, което е показателно за непълното усвояване на кварца в процеса на зеолитизация. При образците, получени след 14 месеца на самокристализация, рамото е по-изразено в сравнение с пепелните зеолити, получени при по-кратко време на инкубация. Това показва, че поради термодинамичната си нестабилност, FAU започва да прекристализира след продължителна инкубация в реакционната смес.



Фигура 5. XRD спектри на изходните суровини и синтетичните зеолити, получени след 7 и 14 месеца на самокристализация, съпоставени с рентгенограма на референтен FAU

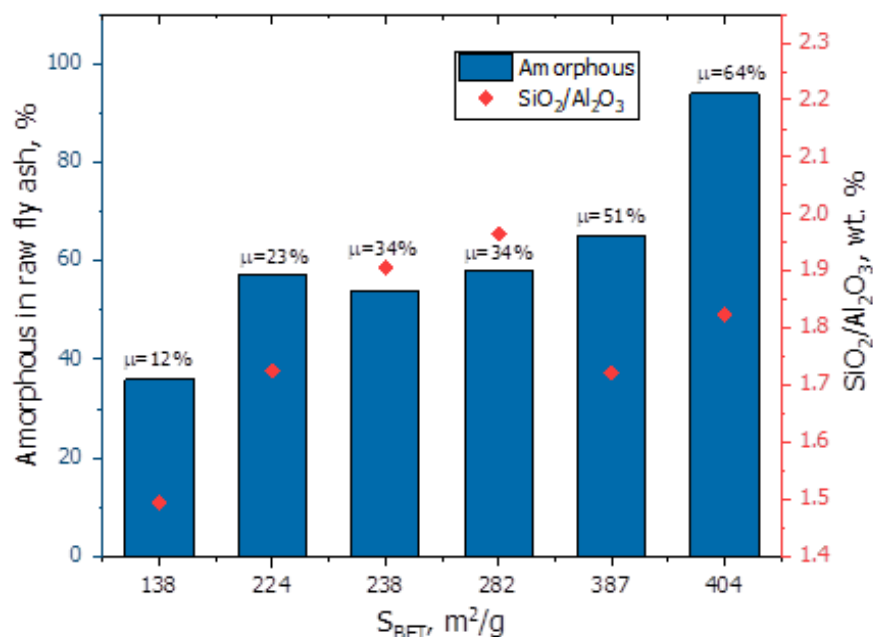
Проведените морфологични анализи потвърждават резултатите, получени от XRD, като част от тях са показани на Фигура 6.



Фигура 6. SEM изображения на образци получени чрез атмосферна самокристализация на твърдофазен пепелн остатък, получен от изгарянето на различни въглищни горива

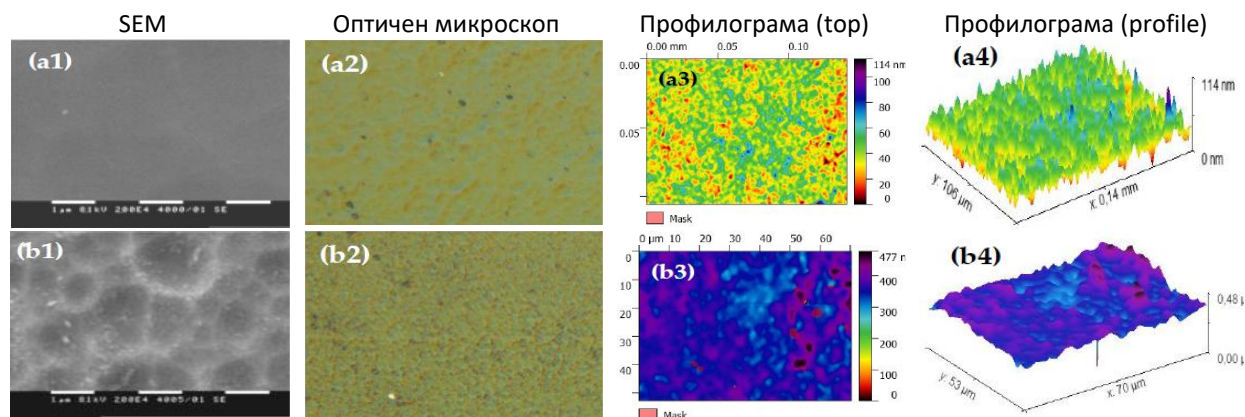
Няма унифициран подход за оценка на зеолитния добив в продуктите, получени от конверсията на ЛП. В литературата за оценка на степента на зеолитизация са прилагани данни от термогравиметрични анализи, адсорбция и отделяне на водни пари, XRD деконволюция и сравнение на специфичната повърхност (S_{BET} , m^2/g). За целите на доказване на поставената хипотеза съпоставянето на S_{BET} на синтезираните образци е използвано за оценка на влиянието на свойствата на суровата летяща пепел върху кристализацията на зеолит FAU. Зависимостите на S_{BET} и M_{share} (дял на микропорите в структурата) на изследваните проби от съотношението $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и аморфната съставляваща в суровата ЛП са представени на Фигура 7. **Увеличението на S_{BET} и добива на зеолит FAU са пряко свързани с повишаване на аморфното съдържание в суровата летяща пепел.** Същата зависимост се наблюдава и при дела на микропорите в синтезираните проби (индекс μ), предопределен от по-добрата разтворимост на

алуминиев оксид и силициев диоксид в алкална среда и по-нататъшна кристализация на получения хидрогел в определена зеолитна фаза. Наличието на РНІ в някои от пробите не влияе върху порьозността на FAZ. Установено е, че химичният състав на суровия ЛП не влияе значително на процеса на зеолитизация в диапазона $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.5-2.3$, като структурата на FAU се получава от всички изследвани суровини.



Фигура 7. Зависимости между повърхностните свойства на изследваните проби и характеристиките на суровата летяща пепел

Проведени са експериментални изследвания и върху отлагането на тънки зеолитни филми от ЛП върху подложки от оптично стъкло чрез хидротермална *in situ* кристализация. Субстратите се посяват ултразвуково за да се създадат центрове на кристализация и след това се поставят в алкалния пепелен разтвор за растеж на зеолитни кристали. Експериментите с хидротермално отлагане са проведени при 90 °C с продължителност от 4 до 20 часа. Получените покрития са изследвани по отношение на повърхностната морфология с помощта на SEM анализ и по отношение на повърхностна грапавост с помощта на оптичен профилометър при стандартно увеличение от 50x. Оптичните спектри на пропускане и отражение са записани с високо прецизен спектрофотометър. На Фигура 8 са показани резултатите от охарактеризирането на получените тънки слоеве, като е установено след 8 часа на отлагане се появяват първите зеолитни тънки слоеве. Увеличаването на времето на отлагане до 20 часа води до получаването на плътен и равномерен тънък слой.



Фигура 8. Резултати от охарактеризирането на тънки филми, получени след 12 часа на отлагане (a) и след 20 часа (b)

Детайлно описание на процедурите по синтез на зеолитни материали от летяща пепел, както и пълното охарактеризиране на получените продукти са представени в следните научни трудове от категория В.4:

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

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, Manufacturing Rev., 2020, 22 (7)

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](#), Materials 13, 2014, 2020, doi: 10.3390/ma13092014

Boycheva S., Zgureva D., Miteva S., Marinov I., Behunová D., Trendafilova I., Popova M., Václavíková 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

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](#), J. Environ. Eng., 2020, 146(8): 04020081

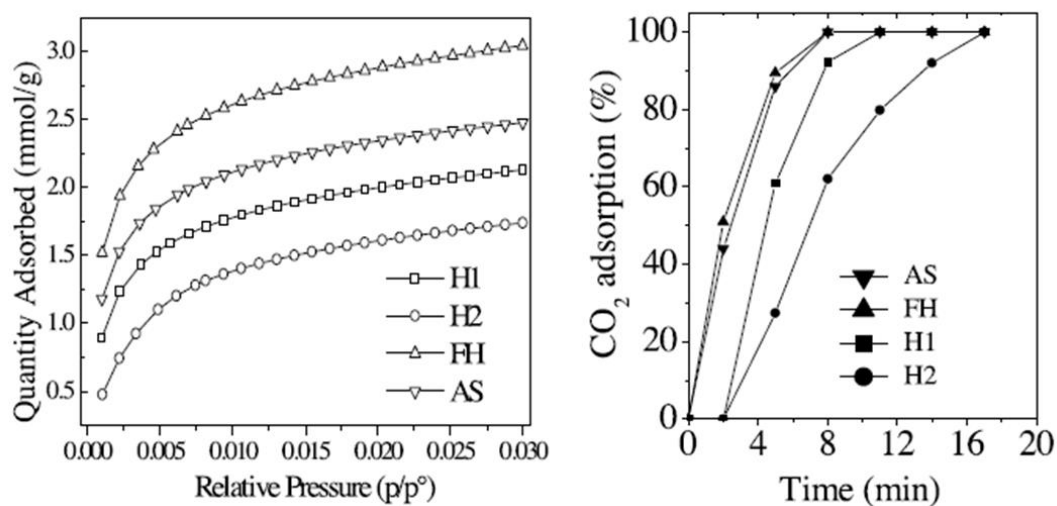
Zgureva, D., Stoyanova, V., Shoumkova, A., Boycheva, S., Avdeev, G., [Quasi natural approach for crystallization of zeolites from different fly ashes and their application as adsorbent media for malachite green removal from polluted waters](#), Crystals 2020, 10(11), 1-16, 1064

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

ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПЕПЕЛНИТЕ ЗЕОЛИТИ В СИСТЕМИ ЗА ДИНАМИЧНА АДСОРБЦИЯ НА CO₂

В рамките на дисертационния труд на кандидата е доказана способността и афинитета на пепелните зеолити към молекулата на CO₂, като динамичната адсорбция е изследвана само върху един образец. За да се установи дали пепелните зеолити, получени чрез различни методи на синтез и от различни изходни суровини, са приложими в мащабни следгоривни системи за улавяне на CO₂, са извършени поредица от експериментални изследвания. Използвана е газова хроматография като аналитична техника за определяне на концентрацията на газовите компоненти в потока газ, преминаващ през адсорбционна колона, запълнена с пепелен зеолит. Измерените през определени интервали от време концентрации на CO₂ служат за построяване на криви на насищане и определяне зоните на масообмен по височина на адсорбционния слой. Типични криви на динамична адсорбция на CO₂ върху повърхността на пепелни зеолити, получени чрез различни техники на синтез, са показани на Фигура 9 заедно с равновесни адсорбционни изотерми на същите материали. Равновесната адсорбция на CO₂ е изследвана при 0 °C като всички експериментални изотерми, получени в рамките на изследванията, са успешно описани с математическия модел на Langmuir, като са посочени примерни моделни параметри.

Равновесни адсорбционни изотерми Динамични адсорбционни криви



Фигура 9. Равновесни адсорбционни изотерми и криви на насищане при динамична адсорбция на CO₂ върху повърхността на пепелни зеолити, получени чрез различни експериментални техники

В Таблица 4 са показани данни за равновесните и динамичните адсорбционни капацитети (mgCO₂/g) на изследваните образци. Най-добри адсорбционни свойства са установени за образци, получени чрез двустъпален синтез с етап на предварително алкално стапяне

(образец FH от представените по-горе) при всички синтетични FAU, получени от различни изходни суровини. Предпоставка за благоприятната адсорбция на CO_2 са високата кристалност на тези образци, свързана с тяхната най-висока специфична повърхност (спрямо останалите пепелни зеолити) и по-високата концентрация на Na^+ йони във фазата на Na-X (FAU) зеолит. Освен това е установено чрез Moessbauer спектроскопия, че при тези образци желязото съществува предимно в йонообменна позиция в зеолита под формата на $\text{Fe}^{2+}/^{3+}$ йони, като това води до генерирането на повече адсорбционни центрове. От друга страна, наличието на отделни, слабо диспергирани кристални фази на магнетит и хематит в пробите, получени чрез класическа хидротермална активация (H-серия), заедно с ниската им повърхност и малък обем на порите, могат да попречат на достъпа на молекулите на CO_2 до адсорбционните центрове.

Таблица 4. Адсорбционни капацитети на пепелни зеолити по отношение на CO_2 и моделни параметри на Langmuir, описващи равновесната адсорбция

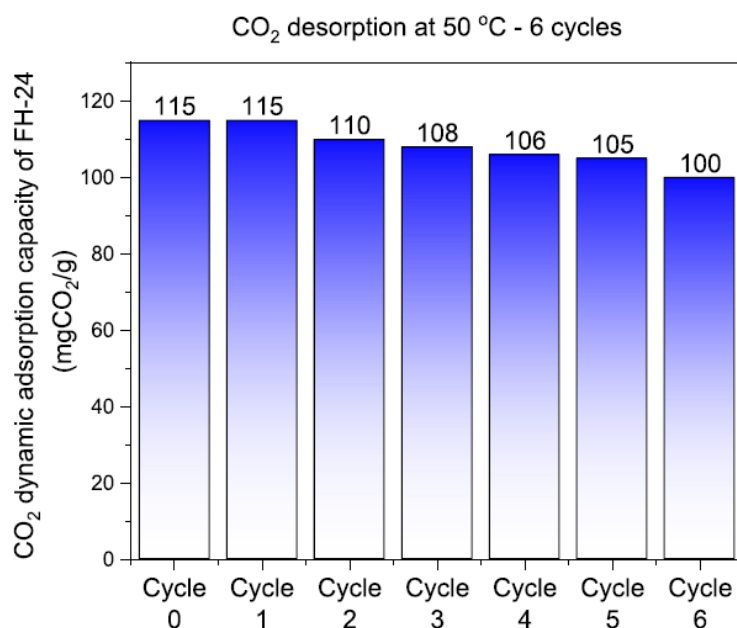
Образец	H1	H2	FH	AS
C_{ads} при 100 kPa, mg/g	93	76	133	108
C_{ads} в динамични условия, mg/g	57	66	123	79
Параметри на модела на Langmuir				
V_0, mmol/g	2.1419	1.8462	3.0962	2.4825
B, 1/kPa	0.1568	0.0888	0.1653	0.1847

Проведени са и експериментални изследвания за определяне на оптимална температура на десорбция на адсорбирания CO_2 с цел циклично използване на пепелните зеолити във въглеродоочистващи инсталации. Установено е, че динамичният адсорбционен капацитет се променя в тесни граници при минимална температура на десорбция от 60 °C.

Експериментално е изследвана и способността на пепелните зеолити да адсорбират CO_2 в динамични условия при променлива концентрация на CO_2 в потока газ и е установено, че увеличаването на обемната концентрация на CO_2 в потока с 5 vol.% води до съкращаване на времето за извеждане в регенерация на адсорбционната колона с 30 %, както и до намаляване на динамичния адсорбционен капацитет с до 10 % в зависимост от температурата на регенерация.

Експериментално е определена и способността на пепелните зеолити да работят като работна среда в цикличен режим на работа адсорбция-десорбция-адсорбция при температура на десорбцията от 50 °C. Проведени са 6 последователни цикъла на адсорбция на CO_2 от газова смес на CO_2 и N_2 в обемно съотношение на двата компонента $\text{CO}_2/\text{N}_2=10/90$.

Цикълът 0 представя първичните данни за адсорбционния капацитет на изследвания пепелен зеолит, получени след първоначалната предварителна обработка на пробата при 200 °С. Десорбцията при 50 °С осигурява 100% регенерация на адсорбента за първия цикъл. За следващите цикли адсорбционната способност бавно намалява, като най-ниската експериментално установена регенерация на адсорбента е 87%. Получените резултати са показани на Фигура 10.



Фигура 10. Циклични адсорбционни тестове и динамичен адсорбционен капацитет на FAU пепелен зеолит по отношение на CO₂ при температура на десорбция 50 °С и обемно съотношение N₂/CO₂ от 90/10

Детайлно описание на експерименталните и моделни изследвания по отношения на приложимостта на пепелните зеолити в системи за адсорбция на CO₂ са представени в следните научни трудове от категория В.4:

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](#), Manufacturing Rev., 2020, 22 (7)

Zgureva D., Boycheva S., [Experimental and model investigations of CO₂ adsorption onto fly ash zeolite surface in dynamic conditions](#), Sustainable Chemistry and Pharmacy 15:100222, 2020

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](#), Materials 13, 2014, 2020

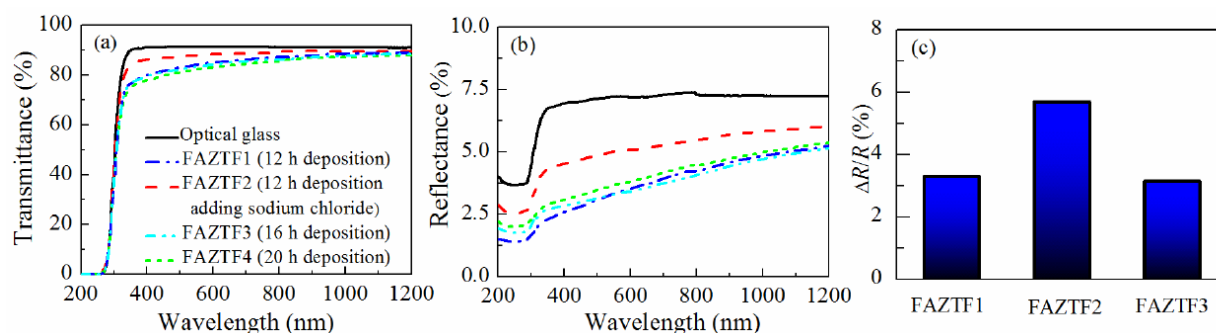
Popova M., Boycheva S., Lazarova H., Zgureva D., Lázár K., Szegedi A., [VOC oxidation and CO₂ adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites](#), Catalysis Today 357, p. 518-525, 2020

ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПЕПЕЛНИТЕ ЗЕОЛИТИ КАТО ОПТИЧНИ СЕНЗОРИ ЗА ДЕТЕКЦИЯ

Оптичните свойства на пепелните зеолити са изследвани чрез отлагането на слоеве тънки филми. Първата процедура е описана в частта *Синтез на високопорьозни зеолити от летяща пепел* и е свързана с хидротермалното отлагане на тънки филми върху силициеви подложки. Втората прилагана процедура е извършена в Института по оптични материали към БАН по метода spin-coating чрез отлагане и последващо отгряване при 320 °C върху силициево покритие на Nb₂O₅ матрица с инкорпорирани частици пепелни зеолити, получени чрез атмосферна самокристализация. Ниобиевата матрица, приготвена по зол-гел метод, се смесва с 5 wt.% диспергирани частици пепелни зеолити в среда на етанол при различни обемни концентрации: 1 vol. %, 2.5 vol. % и 5 vol. %.

Изследвана е приложимостта на двата типа тънки филми за оптична детекция на концентрацията на летливи органични съединения (ЛОС) чрез измерване на оптичното отражение преди и след излагане на пари на ацетон, избран като моделен газ.

Оптичните спектри на пропускливост и отражение на тънки филми от пепелни зеолити, получени за различно време на отлагане върху стъклена подложка, са нанесени съответно на Фигура 11 а) и б). Филмите се характеризират с висока пропускливост във видимия и близкия IR (VIS-NIR) спектрални диапазони. Фигура 11 с) представя относителната промяна в отражателната способност след излагане на зеолитните тънки филми на ацетонови пари.

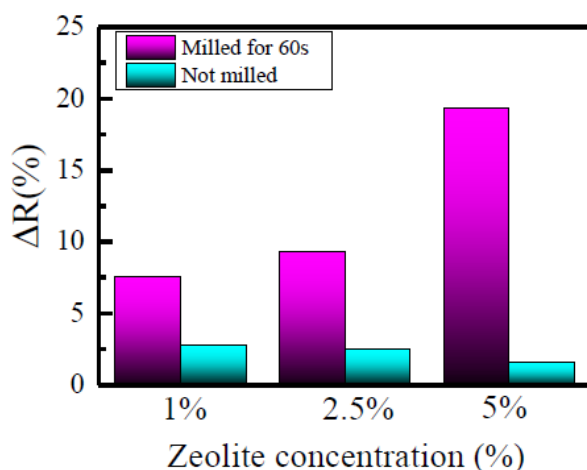


Фигура 11. Спектри на оптичен коефициент на пропускане (а) и отражение (б) на тънки филми от пепелни зеолити, отложени при различни времена на кристализация, и реакция на отражение ($\Delta R/R$, %) на същите филми, изложени на ацетонови пари (с).

Когато филмите са изложени на ацетонови пари, в порите на синтетичния материал настъпва кондензация. В резултат на това ефективният коефициент на пречупване на филмите се увеличава, тъй като въздухът (показател на пречупване 1) се заменя с материал с по-висок показател на пречупване (т.е. течен ацетон). Тъй като отражателната способност на филма е функция на оптичните константи на материала, се наблюдава и промяна в

спектрите на отражателната способност. отражателната способност е най-висока за филма получен след 12 часа кристализация, който се характеризира и с най-гладката повърхност.

Проведени са експериментални изследвания и върху коефициента на пречупване на тънки филми в Nb_2O_5 матрица, изложени на въздействие от ацетонови пари. Изследвано е влиянието на размера на частиците пепелни зоолити, инкорпорирани в ниобиевата матрица, като за целта предварително е извършено мокро смилане на образците в топкова мелница от мокър тип при различни времена на третиране. Предварителното смилане на пепелните зоолити води до драстично увеличение на изменението на коефициента на пречупване, съгласно показаните експериментални резултати на Фигура 12.



Фигура 12. Изменение в коефициента на отражение на тънки зоолитни филми натоварени с различен масов дял на пепелни зоолити при експозиция на течен ацетон

Детайлно описание на получаването на тънки филми от пепелни зоолити, тяхното охарактеризиране и приложението им като оптични детектори са представени в следните научни трудове от категория В.4:

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](#), Journal of Physics: Conference Series, Volume 1186, 2019

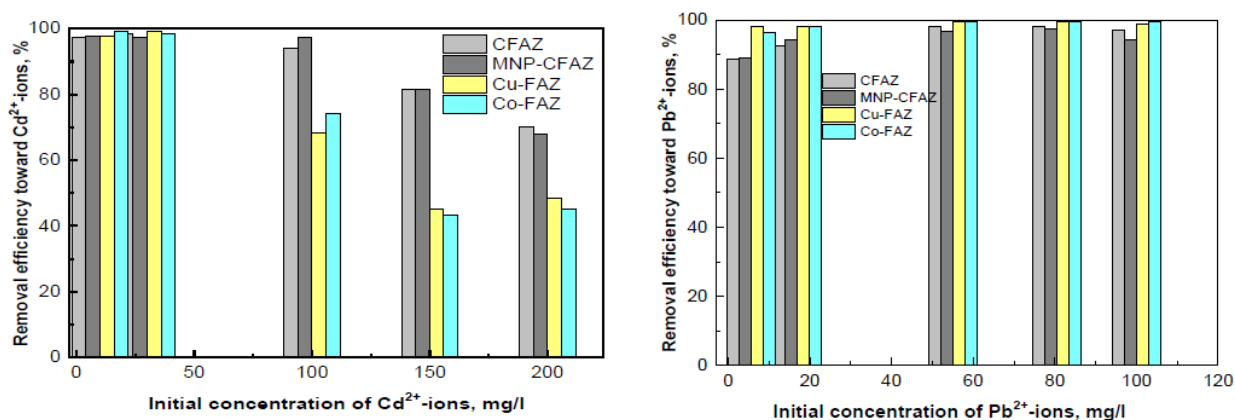
Boycheva S., Zgureva D., Lazarova H., Lazarova K., Popov C., Babeva T., Popova M., [Processing of high-grade zeolite nanocomposites from solid fuel combustion by-products as critical raw materials substitutes](#), Manufacturing Rev., 2020, 22 (7)

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](#), Materials 13, 2014, 2020

ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПЕПЕЛНИТЕ ЗЕОЛИТИ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ЗАМЪРСЕНИ ВОДИ

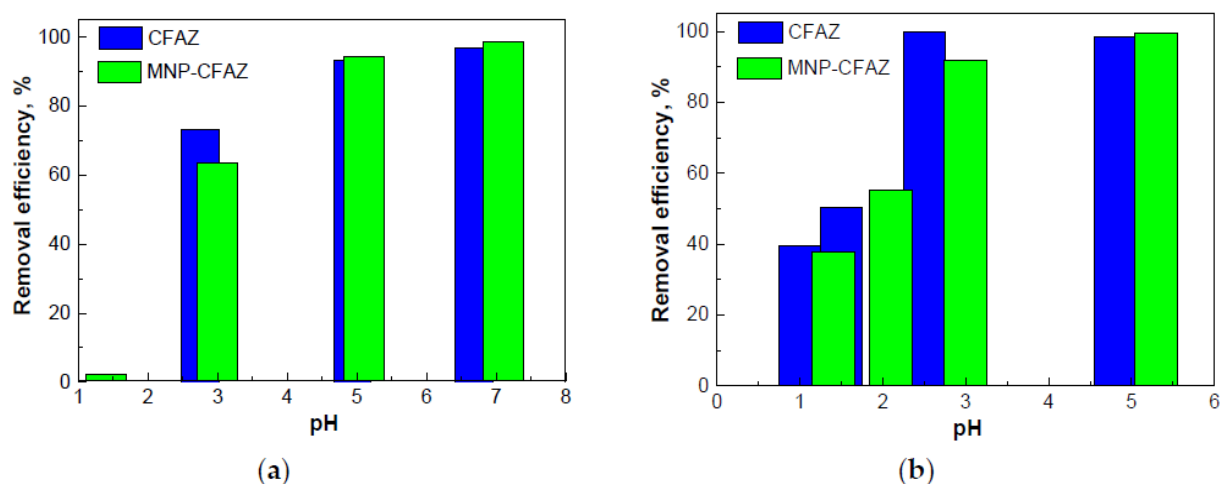
Пепелни зеолити, получени чрез различни техники на синтез, включително и модифицирани с Magnetite, Co и Cu, са изследвани като материали за пречистване на води, замърсени с Cd, Pb и органични багрила като метиленово синьо (MB) и малахитово зелено (MG). Проведени са лабораторни експерименти, като е изследвано влиянието на концентрацията на замърсителите във водата, температурата на взаимодействие, pH на разтвора и др. Изследван е окислителен процес на Fenton спрямо метиленово синьо чрез добавяне на 3 ml 6 % H_2O_2 към 25 ml разтвор на MB с начална концентрация 20 mg/L. За определяне на адсорбционната способност по отношение на тежки метали, пепелни зеолити са поставяни във водни разтвори на соли $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в концентрации на Cd^{2+} йони до 200 ppm и на Pb^{2+} до 100 ppm. Проведени са експериментални изследвания, както в равновесни, така и в динамични условия. За всички изследвани замърсители са определени капацитети на задържане, избрани са оптимални условия за протичане на реакциите и математически са описани процесите на равновесно и динамично взаимодействие. С цел последващо мащабиране на инсталация за промишлено почистване на замърсени водни потоци са определени и кинетичните параметри на процесите.

На Фигура 13 е показана ефективността на почистване на Cd^{2+} и Pb^{2+} йони. При концентрации до 100 mg/l всички пепелни зеолити показват висока адсорбционна способност по отношение на Cd^{2+} йони, като с последващо увеличаване на концентрацията на металния йон в изходния разтвор ефективността намалява, а за Cu и Co Модифицираните образци е под 50 %. Това съответства и на намалената специфична повърхност на тези материали, сравнена с изходния пепелен зеолит, което е показател за протичане на механизъм на адсорбция, а не на йонообмен.



Фигура 13. Ефективност на почистване на водните потоци от Cd^{2+} и Pb^{2+} йони при различни концентрации

По отношение на Pb^{2+} йони всички материали показват висока ефективност на почистване (над 95 %) при всички изходни концентрации. Изследванията върху влиянието на pH върху ефективността на процесите показват, че и Cd^{2+} йони се редуцират в най-висока степен при $pH=7$, докато Pb^{2+} йони при $pH=5$.



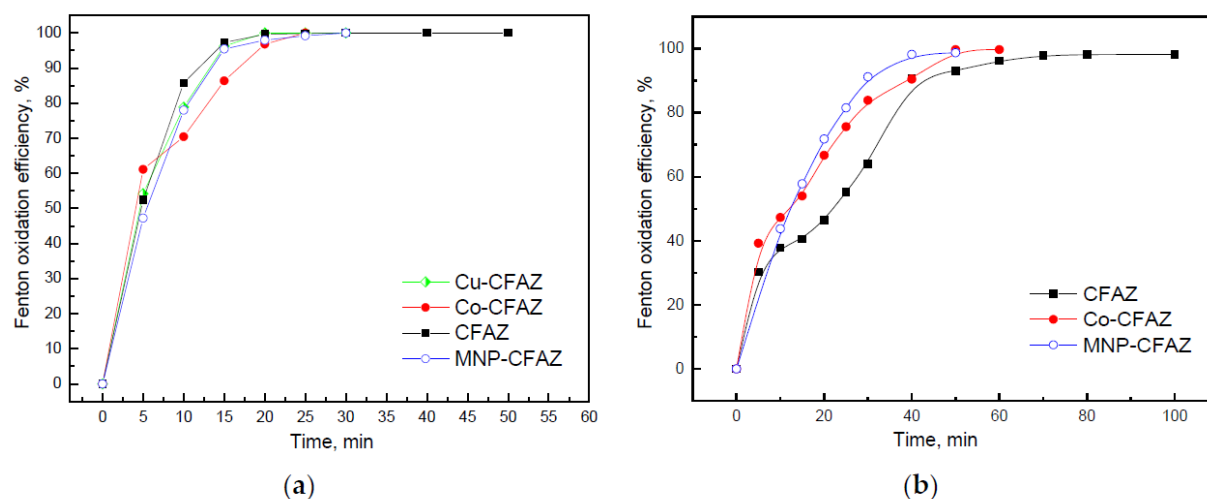
Фигура 14. Влияние на pH върху редуцията на Cd^{2+} (a) и Pb^{2+} (b) йони

С цел да се изясни механизма на задържане на кадмиевите йони към експерименталните данни са приложени различни термодинамични модели. В Таблица 5 са представени обобщени резултати от моделирането, като е представена и корелацията с експерименталните данни, от която се вижда, че линейният модел на Langmuir най-добре описва процеса. Тези резултати отново потвърждават протичането на адсорбция на металните йони върху повърхността на пепелните зеолити.

Таблица 5. Резултати от прилагането на термодинамични модели към експерименталните данни за задържане на Cd^{2+} йони от пепелни зеолити

Thermodynamic Models	Model	CFAZ	MNP-CFAZ	Cu-CFAZ	Co-CFAZ
	Parameters				
Langmuir linear	Q_{sat} , mg/g	170.1	163.7	99.8	93.9
	K_L , L/mg	0.3	0.4	0.3	0.4
	R^2	0.992	0.995	0.909	0.922
Langmuir nonlinear	Q_{sat} , mg/g	159.1	157.4	93.2	92.5
	K_L , L/mg	0.5	0.7	1.6	1.4
	R^2	0.978	0.928	0.825	0.886
Freundlich	K_f , mg/g	52.9	60.2	35.7	38.9
	n	3.4	4.0	4.4	4.9
	R^2	0.903	0.781	0.851	0.820
Langmuir-Freundlich	Q_{sat} , mg/g	161.8	139.7		93.0
	K_L , L/mg	0.5	21.5		1.3
	n	1.0	14.4	-	0.94
	R^2	0.978	0.953		0.886
Temkin	b	88.5	94.3	204.3	209.7
	RT/b	27.7	26.0	12.0	11.7
	A_t , L/g	7.1	0.8	35.2	39.8
	R^2	0.975	0.874	0.846	0.864

Ефективността на деградацията на МВ при окислителен Fenton процес е измерена при температури 90 °C и 60 °C, като резултатите от получените кинетични криви са показани на Фигура 15. При по-високи температури общото окисление на МВ се постига за по-малко от 25 минути, като всички изследвани проби показват висока каталитична активност в процеса на окисление. Може да се отбележи, че немодифицираният пепелен зеолит проявява най-висока каталитична активност с напредването на окислителния процес при 90 °C, докато модифицираният с кобалт образец (Co-CFAZ) е най-малко активен. При понижаване на температурата до 60 °C модифицираните проби проявяват по-висока каталитична активност от изходния пепелен зеолит, като най-висока скорост на окисление е регистрирана при модифицирания с Magnetite образец (MNP-CFAZ).



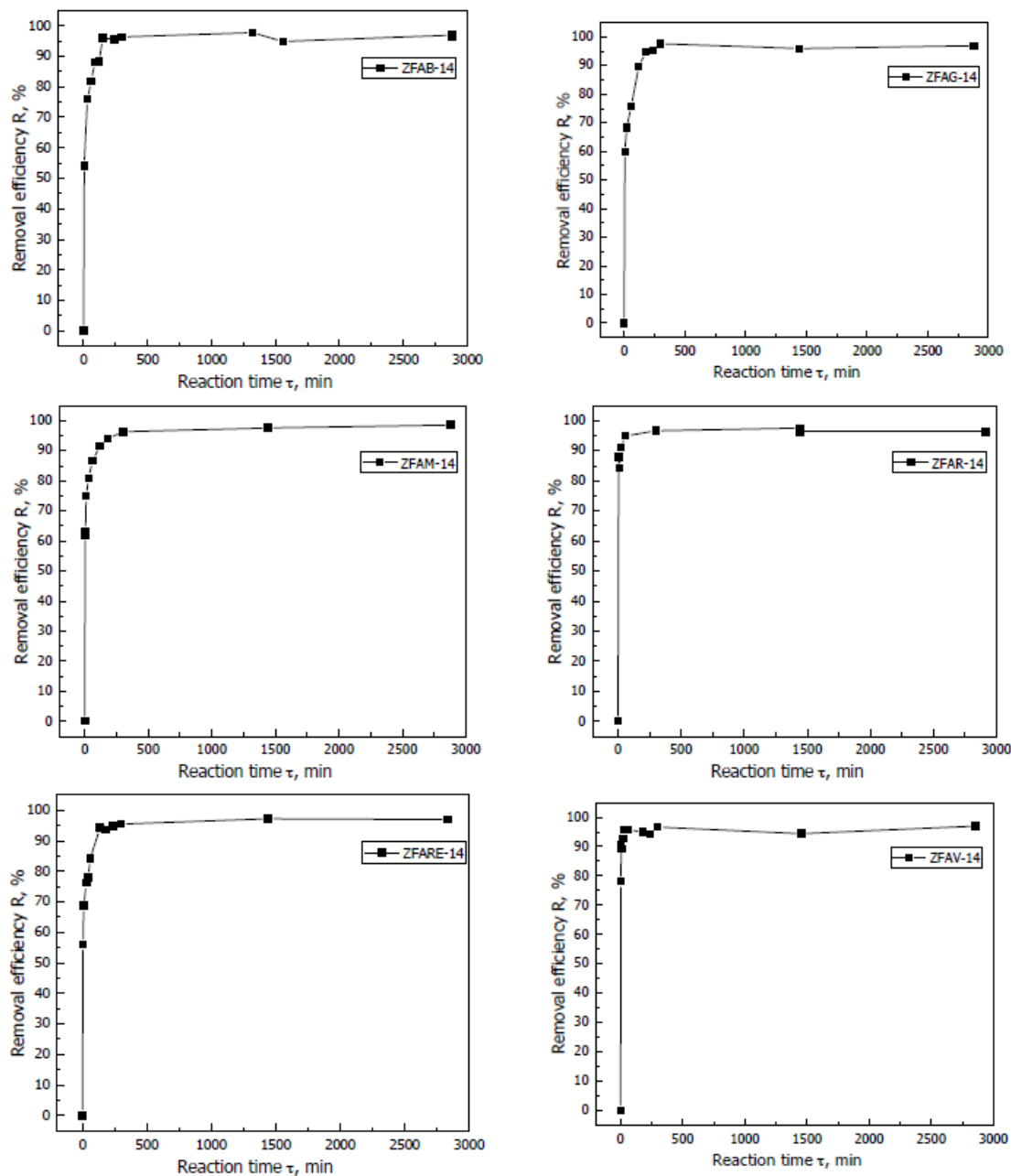
Фигура 15. Ефективност на окислението на метиленово синьо при 90 °C (a) и 60 °C (b)

За визуализация на процеса на очистване на замърсена с багрила вода на Фигура 16 е показано обезцветяването на изходен разтвор на МВ с концентрация 100 mg/l след престой от 24 часа в среда с FAU пепелен зеолит.



Фигура 16. Обезцветяване на вода, замърсена с метиленово синьо

Изследвана е пречистващата способност на пепелните зеолити по отношение и на малахитово зелено (MG) – токсично съединение, използвано в индустрията не само като оцветител, но и в хранително-вкусовата промишленост във ферми за развъждане на риба. Пепелни зеолити, получени чрез атмосферна самокристализация, са поставени в изходен воден разтвор на MG с концентрация на оцветителя от 10ml/l. Изследвана е кинетиката на промяна на концентрацията на MG до достигане на равновесна стойност, като резултатите за получената ефективност на почистване са представени на Фигура 17.



Фигура 17. Ефективност на редукция на малахитово зелено от пепелни зеолити, получени чрез атмосферна самокристализация на различни изходни суровини

Всички пепелни зеолити постигат висок коефициент на пречистване на MG (над 95 %), независимо че се характеризират с различни повърхностни свойства. За да се изясни механизма на кинетика и да се изчислят показатели като скоростна константа и време на полуреакция, необходими за мащабиране на процеса, е извършено математическо моделиране. Експерименталните данни са приложени към Pseudo First Order (PFO) и Pseudo Second Order (PSO) модели на кинетични реакции - Фигура 18. Установено е, че PSO моделът осигурява най-добра корелация с кинетиката на задържане на MG върху пепелните зеолити, което е характерно за хемисорбционни процеси, включващи споделяне и обмен на валентни електронни сили между сорбента и сорбата. Това се потвърждава и от факта, че не се установява тенденция на нарастване на скоростната константа с увеличаване на специфичната повърхност на зеолитите от въглищна пепел -Таблица 6.

Таблица 6. Параметри на PSO кинетичен модел

Параметър	ZFAB-14	ZFAG-14	ZFAM-14	ZFAR-14	ZFARE-14	ZFAV-14
$k_2, \text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0.0075	0.0070	0.0080	0.0180	0.0081	0.0174
$\tau_{1/2}, \text{min}^{-1}$	13.42	14.22	12.45	5.57	12.37	5.76
$RE_{\max}, \%$	96.6	97.0	98.6	97.5	97.0	97.0

В случай, че процесът протича като адсорбционен, тогава повърхностните характеристики на сорбента като размер на частиците, специфична повърхност и диаметър на порите ще бъдат от съществено значение за кинетиката на процеса, което не се наблюдава при настоящите изследвания на взаимодействие. Може да се приеме, че механизмът на хемисорбция на MG върху пепелните зеолити се подчинява от катионното поведение на това багрило при разтварянето му във вода, тъй като катионните багрила носят положителни заряди в своите молекули и се дисоциират на катиони във водните разтвори. В този случай може да възникне процес на йонообмен между подвижните катиони в структурата на зеолита и катионите на багрилото от разтвора. И накрая, може да се предположи, че скоростта на адсорбция на MG върху пепелните зеолити първоначално ще бъде доминирана от повърхностни фактори и с напредването на процеса концентрацията и разпределението на йонообменните центрове в рамката на зеолита ще играят ключова роля.

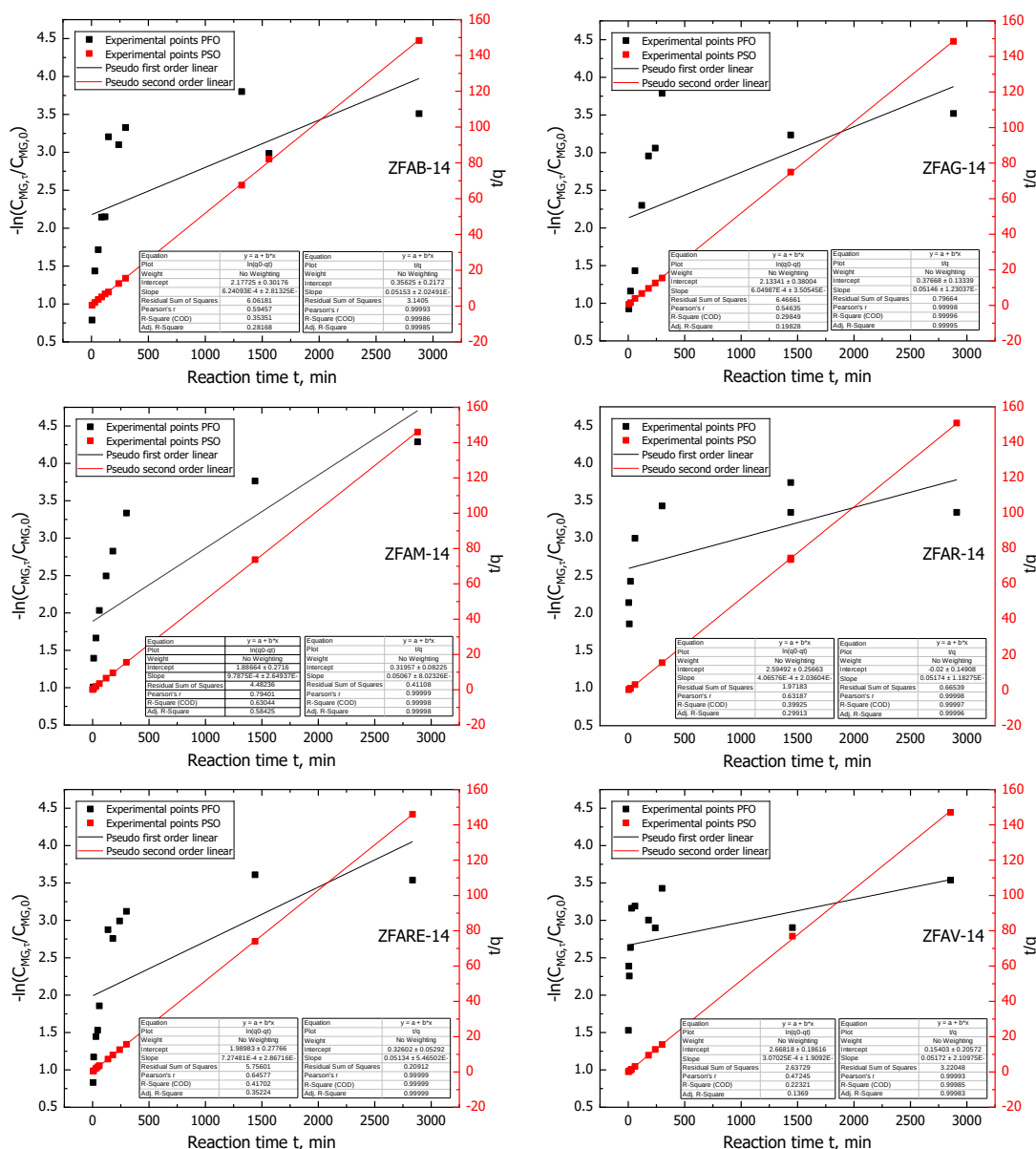
Детайлно описание на проведените експерименти и получените резултати относно приложението на пепелните зеолити в системи за пречистване на замърсени води са представени в следните научни трудове от категория В.4:

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](#), Manufacturing Rev., 2020, 22 (7)

Boycheva S., Zgureva D., Miteva S., Marinov I., Behunová D., Trendafilova I., Popova M., Václavíková 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](#)

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, J. Environ. Eng., 2020, 146\(8\): 04020081](#)

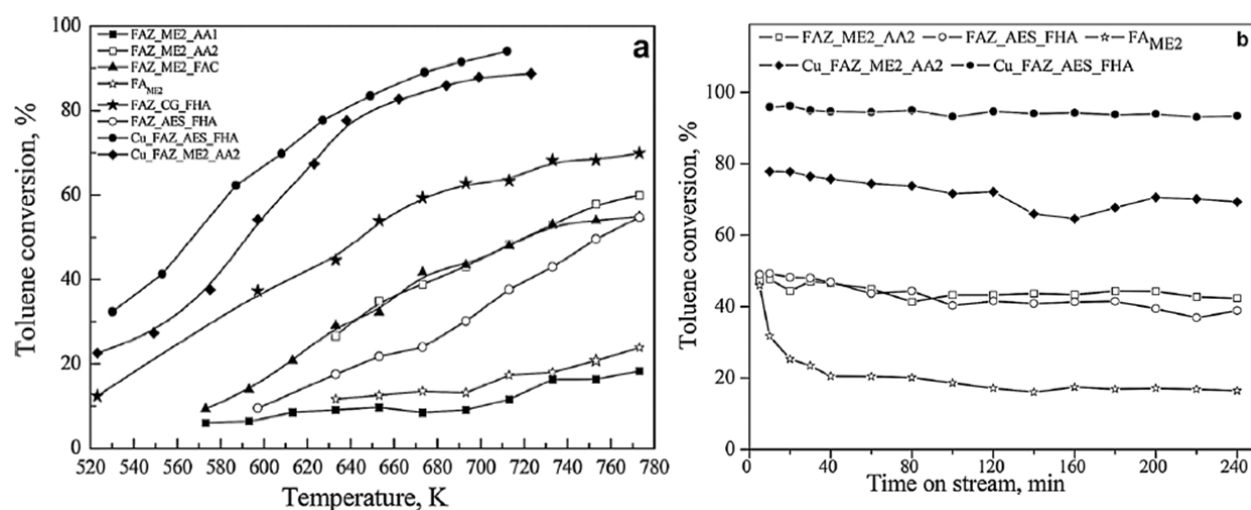
Zgureva, D., Stoyanova, V., Shoumkova, A., Boycheva, S., Avdeev, G., [Quasi natural approach for crystallization of zeolites from different fly ashes and their application as adsorbent media for malachite green removal from polluted waters, Crystals 2020, 10\(11\), 1-16, 1064](#)



Фигура 18. Регресионен анализ на експерименталните данни на адсорбция на MG от пепелни зеолити чрез PFO и PSO кинетични модели (линеен вид)

ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПЕПЕЛНИТЕ ЗЕОЛИТИ В СИСТЕМИ ЗА КАТАЛИТИЧНА ДЕКТРУКЦИЯ НА УСТОЙЧИВИ ОРГАНИЧНИ КОМПОНЕНТИ

Проведени са експериментални изследвания върху приложимостта на пепелни зеолити, получени чрез различни техники на синтез и чрез модификация с Со и Си в системи за каталитична деструкция на УОС. В лабораторен реактор се поставя известна маса от пепелния зеолит в насипно състояние, ограничена от SiO₂ филтър. В проточен режим на работа се пропуска газов поток с дебит от 30 ml/min в продължение на 45 минути като за моделни УОС на изследване са подложени толуен, ацетон, n-hexane и 1,2-dichlorobenzene. Експериментите са проведени в температурния интервал 500-723 К. Концентрацията на моделните УОС в изходящия поток е определяна в динамичен режим с помощта на газов хроматограф. При всички проведени експериментални опити е установено постигане на равновесни за реакцията условия след 30 минути на експозиция. Резултати от каталитичните експерименти за конверсия на толуен от пепелни зеолити и сурова летяща пепел са показани на фигура Фигура 19.

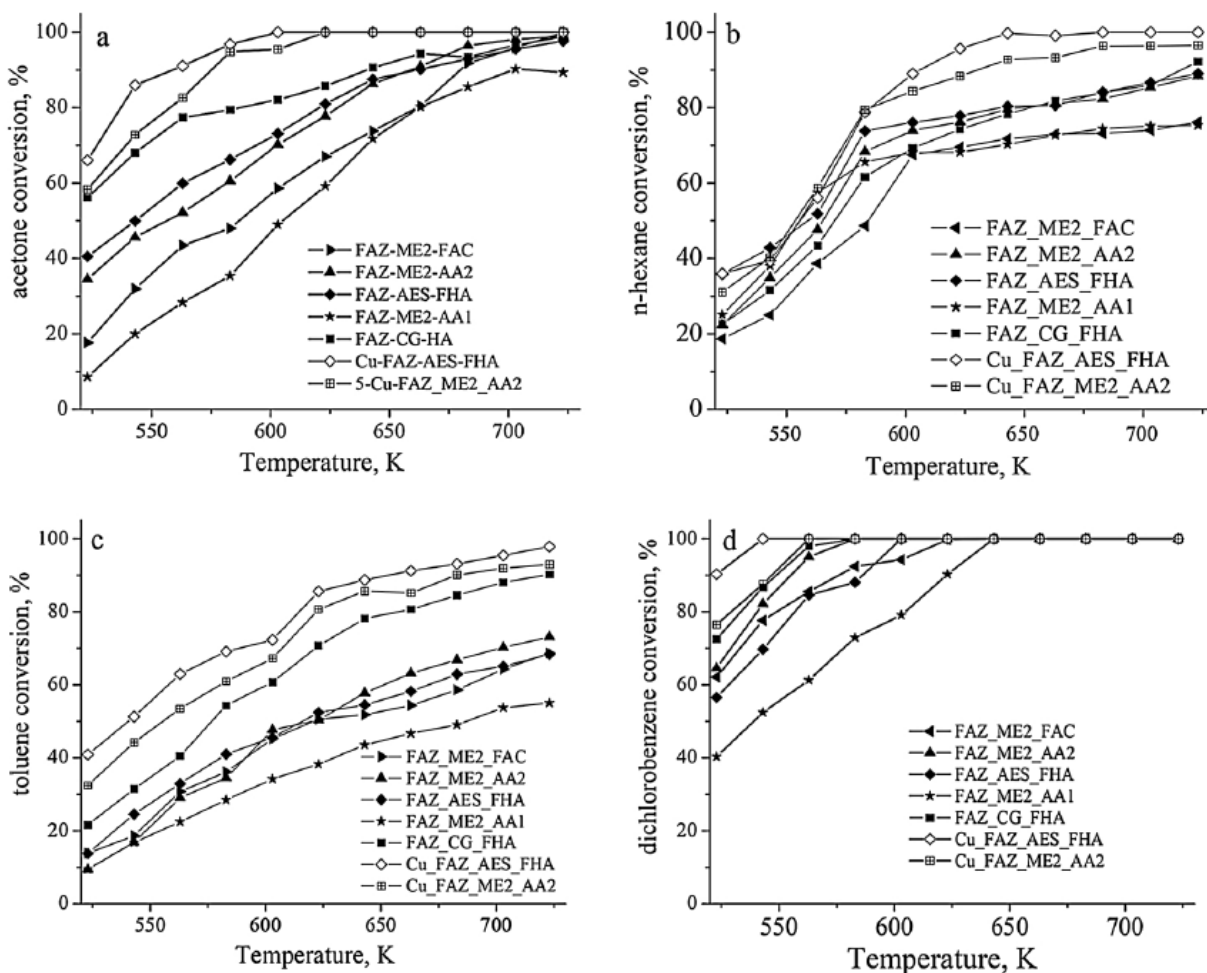


Фигура 19. Конверсия на толуен върху изходна летяща пепел, пепелни зеолити, Си-модифицирани пепелни зеолити: температурка зависимост а); време на реакция б)

Най-добри резултати за пълно окисление на толуена са постигнати от зеолитите, получени чрез комбинация от двустъпален синтез и атмосферна самокристализация. За образците, получени чрез атмосферна самокристализация или чрез двустъпален синтез, се наблюдава повишаване на каталитичната активност при нарастване на температурата. Образецът, получен чрез атмосферна кристализация, повишава каталитичната си активност от 26.7 %

до 59.8 %, а другият образец – от 17.6 % до 56.3 %. Модификацията на пепелните зеолити с меден оксид води до значително увеличение в каталитичната активност. Образците, за които се регистрира висока каталитична активност, показват и стабилност при продължителна експозиция.

Пепелни зеолити и медно-модифицирани образци са изследвани и по отношение на каталитичното окисление на смес от УОС, съдържаща толуен, ацетон, n-hexane, 1,2-dichlorobenzene (Фигура 20). Получените резултати са сходни, като отново модифицираните образци осигуряват значително по-висока степен на конверсия.

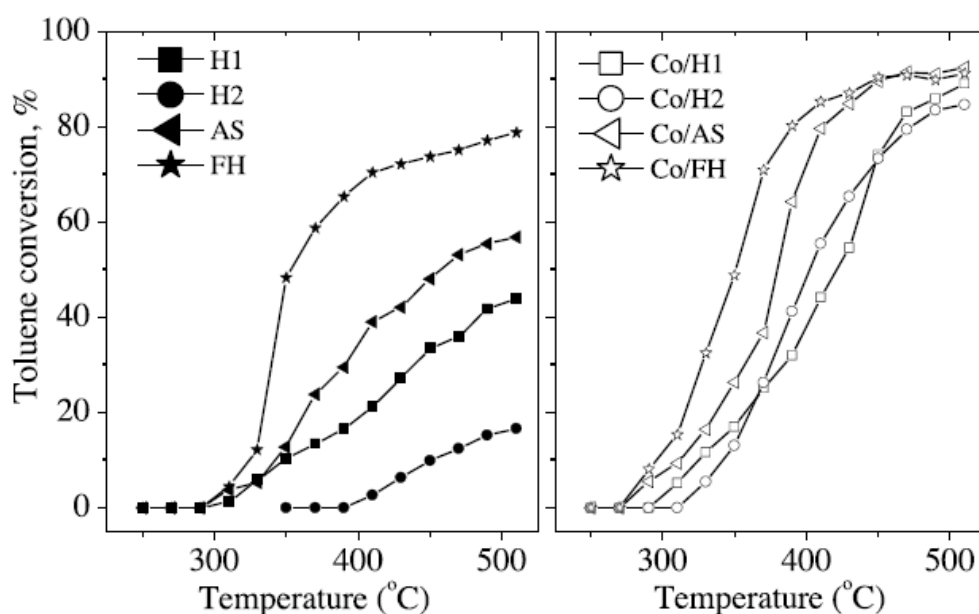


Фигура 20. Конверсия в газове смес на: а) ацетон; б) n-hexane; в) толуен; г) 1,2-dichlorobenzene

Влиянието на специфичната повърхност на пепелните зеолити по отношение на каталитичната им активност е установено на база на проведените експерименти. Установено е също така, че стойността на специфичната повърхност достига критична

стойност и каталитичната активност на пепелните зеолити започва да бъде повлиявана предимно от концентрацията на активни центрове в кристалната решетка. Установено е, че добрата каталитична активност на пепелните зеолити, получени чрез атмосферна самокристализация, се дължи на фино диспергираните $\gamma\text{-Fe}_3\text{-O}_4$ частици.

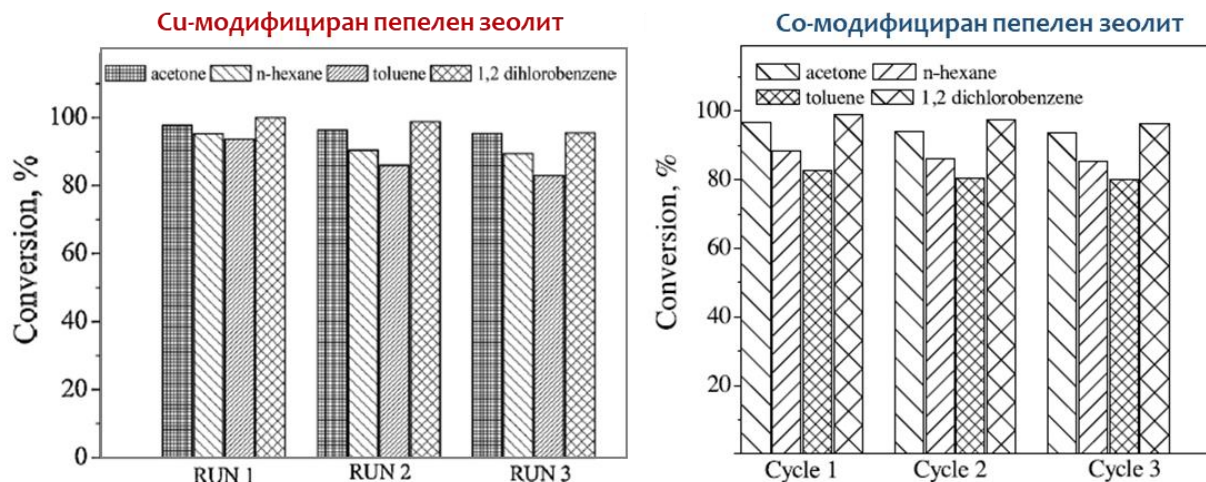
Модификацията на пепелни зеолити води до значително увеличаване на тяхната каталитична активност при окислението на толуен в ниския температурен диапазон като Cu-модифицираните пепелни зеолити постигат до 94 % редукция на толуен при 713 K и 100 % конверсия на 1,2-dichlorobenzene при 550 K. Аналогични резултати са получени и за Co-модифицирани образци, изследвани по отношение на конверсията на толуен (Фигура 21).



Фигура 21. Конверсия на толуен върху пепелни зеолити, получени чрез три различни експериментални техники на синтез и Co-модифицираните им форми

Каталитичната стабилност на Cu- и Co-модифицирани образци по отношение на пълното окисление на УОС в газова смес е изследвана при 673 K в рамките на три работни цикъла (Фигура 22). Изследваните образци показват пренебрежима деактивация по отношение на всички изследвани УОС.

На база всички получени експериментални резултати е доказано, че модификацията на пепелните зеолити с медни или кобалтови соли има положителен ефект върху каталитичните свойства на пепелните зеолити по отношение на конверсията на УОС.



Фигура 22. Конверсия на моделни съединения при работа на катализаторите в три последователни цикъла

Детайлно описание на проведените експерименти и получените резултати относно приложението на пепелните зеолити като катализатори за редукция на устойчиви органични съединения са представени в следните научни трудове от категория В.4:

Boycheva S., Zgureva D., Vaclavikova M., Kalvachev Y., Lazarova H., Popova M., [Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation](#), Journal of Hazardous Materials 361:374-382, 2018

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](#), Manufacturing Rev., 2020, 22 (7)

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](#), Materials 13, 2014, 2020

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

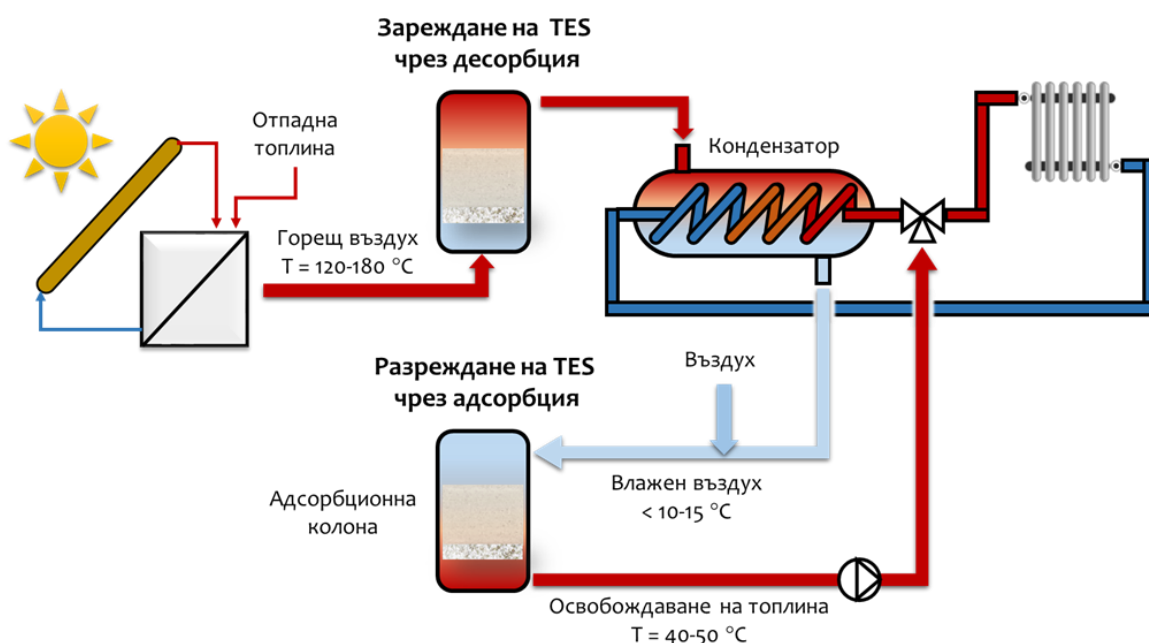
ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПЕПЕЛНИТЕ ЗЕОЛИТИ В СИСТЕМИ ЗА ТЕРМОХИМИЧНО СЪХРАНЕНИЕ НА ТОПЛИННА ЕНЕРГИЯ

Получените синтетични зеолити от летяща пепел са изследвани като работна среда в система за термохимично съхранение на топлина на принципа на адсорбция/десорбция в порьозна среда (Фигура 23).

Принипът на термохимично съхранение на топлина от зеолити се изразява по следния начин:

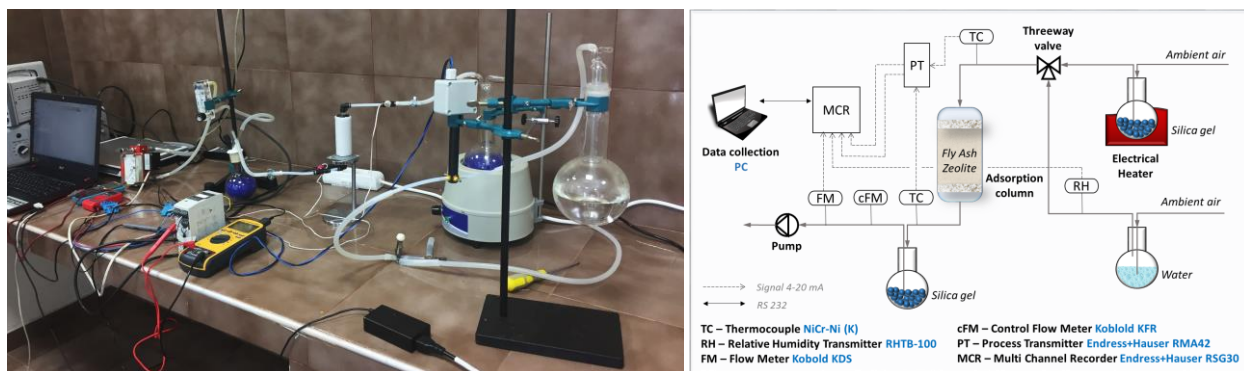
Хидратиран зеолит + Топлина $\leftrightarrow$ Водни пари + Дехидратиран зеолит

При този цикличен термохимичен процес на хидратация/дехидратация структурата на зеолитната матрица остава устойчива поради високата инертност и термична стабилност на тези материали. След десорбцията зеолитът може да остане продължително време в „заредено“ състояние без загуби в акумулираната енергия, докато не бъде стартиран адсорбционният процес.



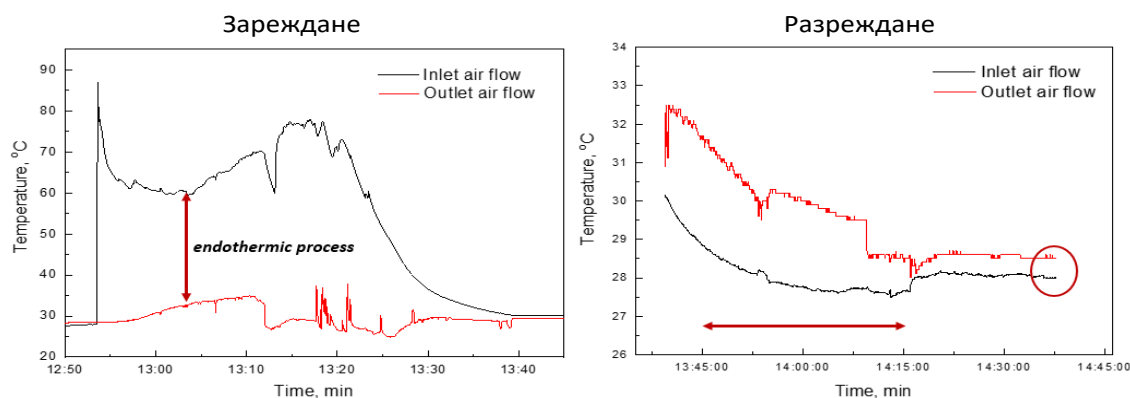
Фигура 23. Принцип на термохимично съхранение на топлинна енергия в работна среда зеолит/вода

За провеждане на експерименталните изследвания беше изграден специален стенд, оборудван с висок клас измервателна апаратура в лабораторията по „Водоподготовка и горива“ в ТУ-София. Общ изглед и технологична схема са показани на Фигура 24.



Фигура 24. Общ изглед и принципна технологична схема на изградения измервателен стенд за изследване на термохимично съхранение на топлина

Извършени са експериментални изследвания при дебити на водните пари и сухия въздух по време на зареждане и разреждане равни на 30 l/h, като продължителността на първия режим е половин час, а на втория – един час. Типични резултати от извършваните измервания по време на процесите за зареждане и разреждане са показани на Фигура 25.



Фигура 25. Типични резултати от измерване на температурата в процесите на зареждане и разреждане

На база на получените резултати от измерване на различни параметри по време на динамичните изследвания на термохимичната система за съхранение на топлина пепелен зеолит/вода е определена плътност на топлинния поток от 135 kWh/m³, която е съпоставима с получените данни в други научни изследвания, в които е използван чист синтетичен зеолит като работна среда.

Детайлно описание на процедурите и резултатите от експерименталното определяне на характеристиките на пепелните зеолити по отношение на приложимостта им в системи за термохимично съхранение на топлина са представени в научния трудове от категория В.4:

Boycheva S., Zgurva D., Marinov I., Miteva S., Yankov I., Ivanov A., Asenov A., [Studies on the thermochemical energy storage in the coal ash zeolite/water system](#), IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1032 012033, 2021

Documents

- 1) 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, . Cited 1 time.

Abstract

Thin films consisting of a sol-gel Nb₂O₅ matrix doped with fly ash zeolites in different volume fractions were deposited by the method of spin-coating. Zeolites of Na-X phase were prepared by long-term alkaline atmospheric conversion of coal ash collected from the electrostatic precipitators in TPP "AES Galabovo" supplied by lignite coal from the "Maritza East" basin using two different molarities of alkaline activator (NaOH). The surface morphology and structure of zeolite powders and films were studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. Optical constants (refractive index and extinction coefficient) along with thickness of the films were calculated using a previously developed procedure comprising two steps of nonlinear minimization of the discrepancies between the measured and calculated reflectance spectra of films deposited on silicon substrates. The liquid adsorption and vapor sensing ability of fly ash zeolites were tested by measuring the reflectance spectra of the films prior to and after exposure to probe acetone molecules. The application of zeolites from fly ash for optical sensing is demonstrated and discussed. © Published under licence by IOP Publishing Ltd.

Index Keywords

Acetone, Condensed matter physics, Electrostatic precipitators, Fly ash, Gas adsorption, Morphology, Niobium oxide, Reflection, Refractive index, Scanning electron microscopy, Sodium hydroxide, Sol-gels, Surface morphology, Thin films, Zeolites; Alkaline activators, Extinction coefficients, Morphology and structures, Nonlinear minimization, Reflectance spectrum, Sensing applications, Silicon substrates, Thickness of the film; Coal ash

2-s2.0-85064933484

Document Type: Conference Paper

Publication Stage: Final

Source: Scopus

- 2) 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. Cited 26 times.

Abstract

The present study is aimed at investigations on the catalytic activity for total oxidation of volatile organic compounds (VOCs), such as toluene, acetone, n-hexane and dichlorobenzene onto zeolite-like materials synthesized from coal fly ash (FA) directed to development of an economically efficient approach for degradation of VOCs. Fly ash zeolites (FAZ) were prepared by alkaline conversion of FA collected from Thermal Power Plants supplied with lignite coal from "Maritza-East" basin in Bulgaria. Different synthesis procedures double stage fusion-hydrothermal activation, fusion-atmospheric crystallization and atmospheric aging were applied. The synthesis products were identified by X-ray diffraction, and were assigned to zeolite Na-X. Scanning electron microscopy images reveal submicron dimensions of the composing crystallites. Nitrogen adsorption/desorption measurements reveal a mixed micro-mesoporous structure and specific surface area between 116 and 396 m²/g for the obtained FAZ. Relationships between surface properties, iron content and the catalytic activity of FAZ were investigated and discussed. Copper-modified fly ash zeolites (Cu-FAZ) were prepared by incipient wetness impregnation technique with copper acetylacetonate. The loading of 5 wt. % copper on the zeolite samples was achieved. The catalytic activity of FAZ and Cu-FAZ in the total oxidation of model VOCs mixture containing n-hexane, acetone, toluene, 1,2 dichlorobenzene was evaluated. © 2018 Elsevier B.V.

Author Keywords

Catalytic activity; Coal ash; Fly ash zeolites; VOCs oxidation

Index Keywords

Acetone, Catalytic oxidation, Coal, Coal ash, Copper compounds, Fly ash, Gas adsorption, Hexane, Hydrothermal synthesis, Oxidation, Scanning electron microscopy, Thermoelectric power plants, Toluene, Volatile organic compounds, Zeolites; 1,2-dichlorobenzene, Heterogeneous catalyst, Incipient wetness impregnation, Mesoporous structures, Nitrogen adsorption, Scanning electron microscopy image, Submicron dimension, Thermal power plants; Catalyst activity; 1,2 dichlorobenzene, acetone, coal, copper, hexane, iron, lignite, nitrogen, toluene, volatile organic compound, zeolite; activation energy, catalysis, catalyst, copper, crystallization, degradation, fly ash, hydrothermal activity, lignite, oxidation, volatile organic compound, zeolite;

adsorption, aging, Article, atmosphere, Bulgaria, catalyst, controlled study, crystallization, degradation, desorption, electric

power plant, fly ash, geothermal energy, oxidation, scanning electron microscopy, surface area, surface property, X ray diffraction; Bulgaria

2-s2.0-85053753230

Document Type: Article

Publication Stage: Final

Source: Scopus

- 3) 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, . Cited 1 time.

Abstract

High-grade zeolite nanocomposites are synthesized utilizing solid by-products from combustion of coal for energy production in Thermal Power Plants applying alkaline aging, hydrothermal and fusion-hydrothermal activation procedures. The obtained coal ash zeolites were studied with respect to their chemical and phase composition, morphology, surface parameters and thermal properties. It was found that they are distinguished in nanocrystalline morphology and significant content of iron oxide nanoparticles (γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, γ -Fe₃O₄) and doping elements (Cu, Co, Mn, V, W, etc.) transferred from the raw coal ash, and therefore they are assumed as nanocomposites. Coal fly ash zeolite nanocomposites are characterized by a mixed micro-mesoporous texture, significant concentration of acidic Brønsted centers due to their high surface insaturation, high chemical and thermal stability. This unique combination of compositional and textural properties predetermines the application of these materials as catalysts for thermal oxidation processes, anticorrosion barrier coatings, carbon capture adsorbents, matrices for hosting functional groups, detergents etc. Examples for coal fly ash zeolite applications for substitution of critical raw materials in practice are provided. © S. Boycheva et al., Published by EDP Sciences 2020.

Author Keywords

Coal ash utilization; Critical raw materials; Fly ash zeolites; Nanocomposites

Index Keywords

Alkalinity, Coal, Coal ash, Coal industry, Corrosion resistant coatings, Fly ash, Fuels, Hematite, Magnetic nanoparticles, Magnetite, Morphology, Nanocomposites, Nanocrystalline materials, Nanocrystals, Soaps (detergents), Textures, Thermal barrier coatings, Thermoelectric power plants, Thermooxidation, Zeolites; Activation procedures, Chemical and phase compositions, Critical raw materials, Iron oxide nanoparticle, Solid fuel combustion, Textural properties, Thermal oxidation process, Thermal power plants; Coal combustion

2-s2.0-85094114979

Document Type: Article

Publication Stage: Final

Source: Scopus

- 4) 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, . Cited 5 times.

Index Keywords

carbon dioxide, zeolite; adsorption, Article, dynamics, experimental study, fly ash, mathematical analysis, mathematical model, nonhuman, priority journal, quantitative study, surface property, synthesis

2-s2.0-85078771921

Document Type: Article

Publication Stage: Final

Source: Scopus

- 5) 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, . Cited 5 times.

Abstract

Fly ash (FA) from lignite coal combusted in different Thermal Power Plants (TPPs) was used for the synthesis of zeolites (FAZs) of the Na-X type by alkaline activation via three laboratory procedures. FAZs were characterized with respect to their morphology, phase composition and surface properties, which predetermine their suitability for applications as catalysts and adsorbents. FAZs were subsequently modified with metal oxides (CuO) to improve their catalytic properties. The catalytic activity of non-modified and CuO-modified FAZs in the total oxidation of volatile organic compounds was investigated. FAZs were studied for their potential to retain CO₂, as their favorable surface characteristics and the presence of iron oxides make them suitable for carbon capture technologies. Thin films of FAZs were deposited by in situ crystallization, and

investigated for their morphology and optical sensitivity when exposed to pollutants in the gas phase, e.g., acetone. This study contributes to the development of novel technological solutions for the smart and valuable utilization of FA in the context of the circular economy and green energy production. © 2020 by the authors.

Author Keywords

Catalytic oxidation of VOCs; CO₂ adsorption; Fly ash utilization; Fly ash zeolite films; Fly ash zeolites

Index Keywords

Acetone, Catalyst activity, Catalytic oxidation, Coal ash, Copper oxides, Fly ash, Iron oxides, Morphology, Power plant laboratories, Thermoelectric power plants, Volatile organic compounds, Zeolites; Alkaline activation, Catalytic properties, Green energy production, In-situ crystallization, Laboratory procedures, Surface characteristics, Technological solution, Thermal power plants; Coal industry

2-s2.0-85085262036

Document Type: Article

Publication Stage: Final

Source: Scopus

- 6) Boycheva, S., Zgureva, D., Miteva, S., Marinov, I., Behunová, D.M., Trendafilova, I., Popova, M., Václavíková, 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

(2020) *Processes*, 8 (7), art. no. 778, . Cited 2 times.

Abstract

A nanocrystalline zeolite of Na-X type (CFAZ) was synthesized by ultrasonic-assisted double stage fusion-hydrothermal alkaline conversion of lignite coal fly ash. Modified CFAZ with magnetic nanoparticles (MNP-CFAZ) was obtained by adding presynthesized magnetic nanoparticles between the synthesis stages. CFAZs loaded by particles of copper (Cu-CFAZ) and cobalt (Co-CFAZ) oxides were prepared by postsynthesis modification of the parent CFAZ, applying a wet impregnation technique. The parent and modified CFAZs were examined for their phase composition by X-ray diffraction, morphology by scanning electron microscopy, and surface characteristics by N₂ physisorption. Comparative studies have been carried out on the adsorption capacity of the starting CFAZ and its derivatives with respect to Cd²⁺- and Pb²⁺-ions from aqueous solutions. Adsorption isotherms of Cd²⁺-ions on the studied samples were plotted and described by the adsorption equations of Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, and Temkin. The best correlation between the experimental and model isotherms for the parent and modified CFAZ was found with the Langmuir linear model, assuming a monolayer adsorption mechanism. Parent and modified CFAZs were also studied as catalysts for heterogeneous thermal Fenton oxidation of methylene blue. At 90 °C, the higher catalytic activity exhibits the nonmodified sample, but with the decrease in temperature to 60 °C, the modified samples are more effective catalysts. © 2020 by the authors.

Author Keywords

Coal fly ash zeolites; Fenton oxidation; Heavy metals; Wastewater remediation

2-s2.0-85088527510

Document Type: Article

Publication Stage: Final

Source: Scopus

- 7) 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, . Cited 3 times.

Abstract

This study is focused on a technologically viable and zero-energy green synthesis of zeolite Na-X by aging fly ash from lignite coal (CFA) in alkaline solutions at ambient conditions resembling a quasi-natural crystallization process. The smart utilization of CFA instead of its disposal will contribute to reducing landfill areas and to the recovery of polluted soils. The obtained coal ash zeolites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), and N₂ physisorption regarding their phase composition morphology and surface properties, respectively. The highest yield of zeolite Na-X was achieved by incubating CFA in 1.5 mol/L NaOH for 1 year. However, significant crystallization extent was established after 8 months of alkaline aging. Coal fly ash zeolites (CFAZs) obtained by atmospheric crystallization have specific surface values up to 280 m²/g CFAZ, which make them suitable amendments to uptake contaminants from polluted soils and ground waters. Examples on the retaining ability of CFAZ for methylene blue as a model dye and of Cd²⁺ ions were provided. © 2020 American Society of Civil Engineers.

Author Keywords

Coal ash utilization (CAU); Fly ash zeolite; Quasi-natural crystallization; Soil recovery; Zeolite Na-X

Index Keywords

Aromatic compounds, Coal, Coal industry, Energy utilization, Fly ash, Green Synthesis, Groundwater, Metal recovery, Morphology, Scanning electron microscopy, Sodium hydroxide, Soil pollution, Soils, Thermoelectric power plants, Zeolites; Alkaline solutions, Ambient conditions, Circular economy, Crystallization process, Methylene Blue, N₂

physisorption, Specific surface, Thermal power plants; Coal ash; alkalinity, aqueous solution, contaminated land, crystallization, economic cycle, fly ash, lignite, power plant, recovery method, sodium, soil amendment, thermal power, zeolite

2-s2.0-85086520686

Document Type: Article

Publication Stage: Final

Source: Scopus

- 8) 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.

Abstract

Worldwide disposal of multi-tonnage solid waste from coal-burning thermal power plants (TPPs) creates serious environmental and economic problems, which necessitate the recovery of industrial waste in large quantities and at commercial prices. Fly ashes (FAs) and slag from seven Bulgarian TPPs have been successfully converted into valuable zeolite-like composites with various applications, including as adsorbents for capturing CO₂ from gases and for removal of contaminants from water. The starting materials generated from different types of coal are characterized by a wide range of SiO₂/Al₂O₃ ratio, heterogeneous structure and a complex chemical composition. The applied synthesis procedure resembles the formation of natural zeolites, as the raw FAs undergo long-term self-crystallization in an alkaline aqueous solution at ambient temperature. The phase and chemical composition, morphology and N₂ adsorption of the final zeolite products were studied by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray (EDX), X-Ray Diffraction (XRD) and Brunauer–Emmett–Teller (BET) analyses. The growth of faujasite (FAU) crystals as the main zeolite phase was established in all samples after 7 and 14 months of alkaline treatment. Phillipsite (PHI) crystals were also observed in several samples as an accompanying phase. The final products possess specific surface area over 400 m²/g. The relationships between the surface properties of the investigated samples and the characteristics of the raw FAs were discussed. All of the obtained zeolite-like composites were able to remove the highly toxic dye (malachite green, MG) from water solutions with efficiency over 96%. The experimental data were fitted with high correlation to the second-order kinetics. © 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

Author Keywords

Faujasite; Fly ash zeolites; Waste management; Wastewater remediation

2-s2.0-85096586114

Document Type: Article

Publication Stage: Final

Source: Scopus

- 9) 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. Cited 8 times.

Abstract

Zeolite NaX was prepared by conversion of coal ash residue, collected from the electrostatic precipitator of a thermal power plant supplied with lignite coal, by treatment with alkaline solution. Three different synthesis procedures, namely hydrothermal activation, double stage fusion-hydrothermal activation, and atmospheric aging, were applied. Formation of zeolite NaX, accompanied by iron oxides or Fe²⁺/Fe³⁺ ions incorporated in the zeolite matrix was found. The zeolite crystallites are with uniform size around 1–2 µm. The obtained materials showed the formation of a micro-mesoporous composite with relatively high specific surface area (between 220 and around 500 m²/g). Fly ash zeolites (FAZ) showed high capacity for CO₂ adsorption depending on the state of iron in the zeolite structure. Cobalt-modified fly ash zeolites (Co-FAZ) were prepared by incipient wetness impregnation technique with 6 wt. % cobalt loading. The initial and cobalt modified FAZ showed high activity in degradation of different VOCs (acetone, n-hexane, toluene and 1,2 dichlorobenzene). It was established that the extent of zeolitization and the state of iron in FAZ are critical parameters for the catalytic activity. The obtained initial and modified fly ash zeolites are promising candidates for development of a dual catalytic/adsorption system for VOCs and CO₂ elimination. © 2019 Elsevier B.V.

Author Keywords

Adsorption/catalytic system; CO₂ adsorption; Coal ash; Fly ash zeolites; VOCs oxidation

Index Keywords

Acetone, Adsorption, Carbon dioxide, Catalyst activity, Chemical activation, Coal, Coal ash, Cobalt, Cobalt deposits, Crystallites, Electrostatic precipitators, Fly ash, Hexane, Hydrothermal synthesis, Iron oxides, Mesoporous materials, Thermoelectric power plants; 1,2-dichlorobenzene, Alkaline solutions, CO₂ adsorption, High specific surface area, Incipient wetness impregnation, Mesoporous composites, Synthesis procedure, Thermal power plants; Zeolites

2-s2.0-85069575770

Document Type: Review

Publication Stage: Final

- 10) 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, .

Abstract

Deterioration of the air quality and the greenhouse effect requires replacement of the conventional fuels with renewable energy sources (RES). The main disadvantage of RES is the intermittent production of energy during the day and the different seasons. This requires efficient energy storage solutions. Affordable technologies applicable to household-scale heating are thermochemical energy storage systems (TES). TES are usually applied for concentration and storage of solar energy. TES based on zeolites as heat storage media use the exothermic effect of water adsorption. The preferred storage medium is commercial zeolite 13X, which is characterized by high porosity and a large specific surface area. In these systems, the charging is carried out at 130-180 C and the energy storage efficiency is over 90 %. In the present study, storage media of zeolite X synthesized by the alkaline conversion of coal fly ash was studied in a laboratory assembled TES as a possible substitute of zeolite 13X. The results revealed a micro-mesoporous structure for coal fly ash zeolites (CFAZ) in contrast to the microporous 13X. The charge of TES with CFAZ can be carried out at lower temperatures, while its discharge is enough exothermic. The utilization of coal ash as raw materials for synthesis of heat storage media contribute to many environmental benefits. © Published under licence by IOP Publishing Ltd.

2-s2.0-85101645874

Document Type: Conference Paper

Publication Stage: Final

Source: Scopus