



Информация за изпълнение на етап на проект

Наименование на конкурса:
Конкурс за финансиране на научни изследвания – 2017 г.
Основна научна област:
Технически науки
№ на договор:
ДН 17/18
Начална и крайна дата на проекта:
12.12.2017 – 11.12.2020
Заглавие на проекта:
Синтез на зеолити от въглищни пепели за адсорбция, каталитична деструкция и детекция на атмосферни замърсители
Базова организация:
Технически университет - София
Партньорски организации:
Институт по оптически материали и технологии “Акад. Й. Малиновски” (ИОМТ-БАН), БАН Институт по органична химия с център по фитохимия (ИОХЦФ-БАН), БАН
Ръководител на научния колектив (академична длъжност, научна степен, име):
Доц. д-р инж. Силвия Василева Бойчева
Общ размер на отпуснатото финансиране за първи етап:
Шестдесет хиляди лева /60 000 лв./
Интернет страница на проекта (ако има такава):
Научни публикации по проекта:
S. Boycheva, D. Zgureva, M. Václavíková, 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, vol. 361, 2019, Pages 374-382, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.020
M. Popova, S. Boycheva, H. Lazarova, D. Zgureva, K. Lázár, Á. Szegedi: VOC oxidation and CO ₂ adsorption on dual-adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites, Catalysis Today, 2019, https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.070
K. Lazarova, S. Boycheva, M. Vasileva, D. Zgureva, B. Georgieva and T. Babeva, “Zeolites from fly ash embedded in a thin niobium oxide matrix for optical and sensing applications”, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1186 (2019) 012024, doi:10.1088/1742-6596/1186/1/012024;
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.

D. Zgureva, S. Boycheva, Crystallization fields of zeolite structures synthesized from lignite coal ashes, Energy Forum 2018, 26-27 June 2018, International House of Scientists „F.J. Curie“, Varna, Bulgaria, Conference proceeding pp. 51-57, Edition of Scientific and Technical Union of Power Engineers in Bulgaria, ISSN 2367-6728.

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.



Описание на очакваните резултати по проекта (до 1 стр. в рамките на полето по-долу):

От органичните горива, използвани за производство на енергия, с най-голям дял в световен мащаб са въглищата, чието изгаряне е съпроводено с отделяне на газообразни емисии и с генериране на твърд отпадък – въглищна пепел. Отделянето на фините пепелни частици (летяща пепел) в атмосферата се предотвратява чрез улавянето им в електростатични утаители, но депонирането на пепелния отпадък върху открити земни пространства се явява вторичен замърсител на околната среда. Настоящият проект е насочен към оползотворяването на пепелта от въглища чрез алкална конверсия в зеолити с приложимост в системи за опазване на околната среда – като адсорбенти на въглеродни емисии, каталитични системи за елиминиране на летливи органични вещества (ЛОС) чрез пълното им окисление, а получени в тънкослоен вид да се изследват като оптично-чувствителни среди за детекцията на ЛОС. Очаква се, постигането на нови знания върху механизмите на зеолитизация на въглищна пепел, адсорбционно-десорбционните процеси, самокаталитичните явления и оптичните показатели на тънкослойни зеолити и зеолитни структури от въглищна пепел, които да послужат като фундамент 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, катализатори за деструкция и сензори за детекцията на летливи органични съединения с ниска себестойност.

Очакваните резултати от планираното изследване на проби въглищна пепел от различни горивни инсталации и прилагането им като изходен материал за синтеза на зеолити са: Установяване на съотношението Si/Al, аморфна/кристална съставляваща, идентифициране на кристалните фази, съдържание на металните фази, размера на частици на изследваните пепели; Установяване на оптимални условия за получаване на желана зеолитна фаза при максимална степен на конверсия на пепелта, изясняване на реда на термодинамична стабилност на зеолитните фази при алкална конверсия на въглищни пепели; Доказване на зеолитните фази, установяване на размер на кристалити и условия за термично и химично въздействие; Получаване на данни за специфичната повърхност, разпределението на порите по размер и степента на конверсия на зеолитите от въглищна пепел; Получаване нанокристални зеолити в тънък слой. Въз основа на охарактеризирането на зеолитните образци по отношение на повърхностните им свойства ще се селектират зеолити от въглищни пепели с висок потенциал за адсорбция на CO₂. От планираните изследвания на адсорбцията на CO₂ в равновесни и динамични условия се очаква получаване на данни за адсорбционен капацитет, коефициенти на селективност, извеждане на корелационни зависимости от повърхностните характеристики и за параметрите на моделни уравнения. Получаване на данни за термодинамични характеристики, температурата на десорбция за регенерация на адсорбента и кинетични характеристики на процесите. Чрез разработването на реагентни схеми за следсинтезно модифициране на зеолити от въглищни пепели се очаква получаване на йерархични зеолити, модифицирани с Cu или Co оксиди, формиращи на фино дисперсна металооксидна фаза. Чрез провеждане на каталитични тестове за пълно окисление на летливи органични съединения с модифицирани и немодифицирани образци от зеолити от въглищни пепели в равновесни условия и в поток се очакват получаване на систематични данни за каталитичната активност, селективност и стабилността на катализаторите. Получените тънкослойни зеолити ще бъдат изследвани по отношение на оптичните им показатели преди и след експозиция на пари на ЛОС, като се очаква да се получат данни за оптичните константи на тънките слоеве.



Членове на научния колектив

<i>Организации/участници¹</i>	<i>Бележка²</i>
Базова организация:	
Технически университет - София	
Ръководител на научния колектив	
Доц. д-р инж. Силвия Василева Бойчева	
Участници:	
проф. д-р инж. Венцеслав Стефанов Василев	ПН
доц. д-р инж. Кирил Александров Попов	УЧ
гл.ас. д-р. инж. Деница Маринова Згурева	ПД
ас. инж. Ивайло Тошков Найденов	ДО
Симона Митева	СТ
Иван Красимиров Маринов	СТ
Партньорска организация:	
Институт по оптически материали и технологии "Акад. Й. Малиновски" (ИОМТ-БАН), БАН	
Участници:	
проф. д-р Цветанка Крумова Бабева	
гл.ас. д-р Катерина Емилова Лазарова	ПД
инж. химик Марина Тодорова Василева	
Партньорска организация:	
Институт по органична химия с център по фитохимия (ИОХЦФ-БАН), БАН	
Участници:	
проф. д-р Маргарита Димитрова Попова	
ас. Христина Илиева Лазарова	МУ
ас. Ивалина Огнянова Трендафилова	МУ
Партньорска организация:	
Участници:	

¹ Отбележете академичната длъжност, научната степен, име и фамилия на всеки участник като включите и участниците, които са работили по проекта не през целия период за изпълнение на проекта

² Отбележете дали участникът в колектива е млад учен (МУ), постдокторант (ПД), докторанти (ДО) или студенти (СТ), или учен от чужбина (УЧ).



Постигнати резултати от изпълнението на проекта и кратък анализ на тяхната приложимост (до 1 стр. в рамките на полето по-долу)

Въглищни пепели, добити от електростатичните утайтели на четири големи горивни инсталации у нас, изгарящи местни въглища от Мини „Марица изток“, Мини „Маришки басейн“ и въглищни смеси са изследвани като изходни материали за синтеза на zeoliti. Проби от тях са охарактеризирани по отношение на химичен и фазов състав, морфологията и термични свойства. Установено е съотношението Si/Al, аморфна/кристална съставляваща и са идентифицирани кристалните фази в изследваните пепели. Изследвани са вида и съдържанието на жеззеооксидни фази и гранулометрията на пепелните частици. Въз основа на резултатите са планирани експерименталните условия за оползотворяване на пепелите чрез алкалната им конверсия в zeoliti. Синтезът на zeoliti от въглищни пепели е провеждан по три лабораторни схеми: класическа хидротермална активация, двуетапен синтез с предварително алкално стапяне и атмосферна кристализация. Установени са оптимални условия за получаване на една от най-важните за практиката zeolitни фази от типа Na-X, синтетичен аналог на фожасит (FAU), при максимална степен на конверсия на пепелта. Постигната е 94 wt.% степен на кристализация на zeolit Na-X от пепелта на ТЕЦ „Ей и Ес Гълъбово“ чрез двуетапен синтез. За изясняване на реда на термодинамична стабилност на zeolitните фази при алкалната конверсия на въглищни пепели са очертани полетата им на кристализация при вариране на параметрите на синтез и изходната суровина. Zeolitните фази са доказани чрез рентгеноструктурен анализ, а чрез морфологични изследвания са установени микронни, субмикронни и наноразмерни кристали при различни техники на хомогенизация на реакционните смеси. Чрез диференциално-калориметричен-гравиметричен анализ е установена термична стабилност на образците до 800 °C. Химична им устойчивост е изследвана чрез въздействия с киселини и основи, като разтваряне се установява при pH<0.5. Получени са систематични данни за специфичната повърхност и разпределението на порите по размер на zeolitите от въглищна пепел чрез моделни изследвания на експерименталните изотерми на N₂-адсорбция/десорбция при криогенни температури. От проведените изследвания са селектирани zeoliti от въглищни пепели с потенциал за улавяне на CO₂ с цел ограничаване на емисиите от парникови газове. Получени са данни за адсорбционния им капацитет към CO₂ в равновесни и динамични условия. Определени са коефициентите на селективност в присъствие на азот, основен съпътстващ компонент в димни газове от горивни инсталации, и е установена висока селективност. Изведени са зависимости на адсорбционния капацитет от специфичната повърхност и параметрите на модела на Langmuir, описващ с коефициент на корелация R²>0.999 CO₂-адсорбционните изотерми на zeoliti от въглищни пепели. Построени са динамични криви на адсорбция и са установени температури от 50 °C за над 80 % регенерация на адсорбентите. Постигнатите резултати са съществени за дизайна и проектиране на инсталации за улавяне на CO₂ с адсорбенти zeoliti от въглищни пепели. Изследвани са схеми на химично следсинтезно модифициране на образци за получаване на йерархични zeoliti. Чрез мокро импрегниране са получени модифицирани с метални оксиди (CuO, Co₃O₄) zeoliti. Проведени са серии експерименти и са получени систематични данни за каталитичната активност на модифицирани и немодифицирани zeoliti от въглищни пепели за пълното окисление на летливи органични съединения (ЛОС). Получени са резултати за активността на катализаторите към окислението на толуен в равновесни условия и в поток. Изследвана е селективността на катализаторите при конкурентното окисление на моделни смеси от ЛОС, съдържащи ацетон, n-хексан, толуен, дихлорбензен. Установена е стабилност на каталитичните системи в три реакционни цикъла. Чрез хидротермална активация върху подложки са предварително създадени зародишни центрове са получени zeoliti в тънък слой с равномерна нанокристална морфология и плътно покритие. Получени са и нанокompatитни слоеве от въглищни zeoliti, разпределени в матрица от Nb₂O₅. Установена е оптична чувствителност на слоевете при експозицията им на пари от ЛОС, което е предпоставка за приложимостта им като активни оптични среди.

