ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „НЕОРГАНИЧНИ И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ПРОИЗВОДСТВА”

Ася Константинова Манойлова

УСТОЙЧИВО УПРАВЛЕНИЕ НА ПОЧВИТЕ С ВЪГЛЕРОДНО ЗЕМЕДЕЛИЕ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.13 Общо инженерство
(Системи и устройства за опазване на околната среда)

Научен ръководител: доц. д-р инж. Екатерина Серафимова

Научно жури:
1 доц. д-р инж. Ирена Михайлова- председател
2. проф. д-р Мартин Цветков - рецензент
3. доц. д-р Георги Авдеев - рецензент
4. доц. д-р Яна Цветанова
5. доц. д-р Надя Петрова

София, 2026

Дисертационният труд е написан на 209 страници, съдържа 29 фигури и 16 таблици. Цитирани са 195 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на ..... научен съвет на научното звено на катедра „Неорганични електрохимични производства", състояло се на 18.09.2026г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на ..... от ..... часа в зала ....., сграда „....." на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности", стая 406, етаж 4, сграда „А" на ХТМУ.

1. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1.1. Актуалност и значимост на изследването

Последиците от изменението на климата се засилват и в последните години стратегии и инициативи на Европейския съюз очертават рамката, необходимостта и пътищата за въвеждане на цели за ефективно смекчаване на причините и последствията от климатичните промени. За постигане на тези резултати с гарантирана икономическа ефективност, екологична еластичност и социална приемливост е необходимо въвеждането на интегрирани практики за ресурсно оползотворяване на отпадъците, генерирани от индустрията.

Генерирането на индустриални отпадъци от целулозно-хартиената промишленост все още е предизвикателство в световен мащаб. Предизвикателствата са свързани с пепелта от биомаса от различните котли за изгаряне и утайките от отпадъчни води от производствените дейности. Оползотворяването на отпадъчни материали съответства на съвременните концепции за устойчивост, които подчертават многофункционалната роля на ресурсните системи в подкрепа на опазването на околната среда и устойчивото развитие. Все по-често тези материали се разглеждат като ценни вторични ресурси. В концепцията и целите на кръговата икономика те се оценяват поради техния минерален и химичен състав и потенциал за повторна употреба в устойчиви материални приложения.

Летящата пепел от котли в целулозно-хартиената промишленост се третира като неопасен промишлен отпадък и се депонира, което води до разходи и заемане на площи, които могат да бъдат използвани с друго предназначение. Поради тази причина се търсят алтернативи за екологично ефективни механизми за намиране на приложение на тази пепел независимо от нейния понякога изменчив състав. В научните изследвания се разглеждат различни алтернативи за повторна употреба, като компостиране на утайки с пепели, използване на пепели за неутрализация на кисели почви, като тор, почвени подобрители и други приложения.

Утайките от промишлени пречиствателни станции за отпадъчни води съдържат органична част и минерални компоненти, включително макро- и микроелементи, които участват в главните биогеохимични цикли на веществата и могат да допринесат за стабилизацията на веществата и намаляване на използването на първични ресурси. Съществуват различни методи за третиране на утайки, генерирани от пречистването на отпадъчни води, включително депониране, аеробно и анаеробно стабилизиране, прилагане в земеделието, термична обработка с усвояване на енергия и използване в строителни материали и екологични технологии.

Пепелта от изгаряне на биомаса е богата на калций, силиций и други минерални компоненти, което я прави подходяща за повторна употреба като допълващ материал в устойчиви материални системи. Химичният състав на пепелта от биомаса може да варира в зависимост от вида на биомасата и условията на горене, като калцият често представлява доминиращ компонент, осигуряващ потенциал за развитие и стабилизация на минерални фази.

В допълнение към пепелта от биомаса и утайките от отпадъчни води, зеолитите представляват важен клас алумосиликатни материали с висока структурна стабилност, йонообменен капацитет и пуцоланов потенциал. Природните зеолити, като клиноптилолит, могат да осигуряват стабилни минерални фази, като същевременно допринасят за сорбционните свойства и структурната модификация на минералните системи. Тяхното включване в минерални смеси може да подобри структурната стабилност, развитието на микроструктурата и цялостните свойства на материала.

Интегрираният подход за използване на пепел от биомаса, утайки от отпадъчни води от едно и също индустриално производство и добавянето на зеолит води до образуването на нови структури със специфични функционални свойства. Различни по съотношение смеси имат потенциал за формиране на материали, които подпомагат процесите по устойчивото използване на ресурсите. Преобразуването на отпадъците в

стабилни минерални композити съответства на принципите на кръговата икономика и подпомага разработването на нисковъглеродни материални решения.

1.2. Научна празнина и необходимост от изследването

Прегледът на съществуващата литература показва, че материали, включително пепел от изгаряне на биомаса, утайки от производството на хартия, органични отпадъци и природен зеолит, са изследвани както самостоятелно, така и смесени в различни съотношения като потенциални суровини за производството на почвени подобрители. Предходни изследвания потвърждават, че тези материали могат да обогатят почвата с органична материя и да осигурят основни елементи, необходими за растежа на растенията, включително калций, калий, фосфор, магнезий и сяра. Крайното поведение на тези суровини зависи в голяма степен от произхода им, присъщия химичен състав и минералогията, както и от процеса на предварителна обработка.

Съществуват ограничени изследвания върху многокомпонентни органоминерални системи, при които последователното смесване на органични отпадъци с различни минерални пепелни компоненти е последвано от киселинна активация и добавяне на калийсъдържащи и алумосиликатни компоненти с цел регулиране на свойствата на системата. В научната литература се откриват малко изследвания, разглеждащи структурните изменения, настъпващи в такива системи по време на обработката.

Основен въпрос остава до каква степен първоначалният минерален състав на тези системи определя преразпределението на калций, калий и сяра по време на последващата обработка, както и образуването на нови сулфатни и други минерални фази. Взаимовръзките между химичния състав, фазовата трансформация, спектроскопските характеристики и микроструктурната организация на многокомпонентната система не са достатъчно разгледани в съществуващата релевантна литература.

Тази научна празнина има пряко значение за оценката на подобни материали в контекста на въглеродното земеделие. Многокомпонентните органоминерални системи представляват особен интерес, тъй като съчетават източник на органичен въглерод с минерални компоненти, способни потенциално да участват в неговото задържане и трансформация. Установяването на химичната, минераложката и микроструктурната еволюция на тези материали е необходима първа стъпка за оценка на техния потенциал за приложение във въглеродно земеделие.

Научната значимост на изследването се разширява отвъд разработването на почвен подобрител. То поставя основа за оценка дали многокомпонентни материали, получени чрез оползотворяване на отпадъчни органични и минерални потоци, могат едновременно да изпълняват функции, свързани с кръговата икономика, възстановяването на хранителни елементи, подобряването на почвените свойства и потенциалното дългосрочно задържане на органичен въглерод, при условие че действителната въглеродна стабилизация бъде потвърдена чрез подходящи почвени експерименти.

1.3. Изводи от литературния обзор:

- В последните години поради фокуса върху енергийните и екологичните проблеми, са създадени множество политики, както на международно, така и на национално ниво, за да се подкрепи и улесни смекчаването на изменението на климата и прехода към устойчиво общество. С ангажимент към устойчиви практики, индустрията възприема процесите на биоземеделието като ключова стратегия.
- Стратегии и инициативи на Европейския Съюз (ЕС) очертават рамката, необходимостта и пътищата за въвеждане въглеродното земеделие с цел гарантиране изхранването на населението и ефективно смекчаване на причините и последствията от климатичните промени. Интегрираното производство на продукти за подобряване на почвата чрез усъвършенствани процеси на преобразуване, които минимизират въздействието върху въглеродния цикъл, определя концепцията за устойчивост.

- Понастоящем в България почвите са считани за национално богатство и опазването им е приоритет. Има проведени малко проучвания за запасите от въглерод в почвите ползвани за селско стопанство.
- Правилният подбор на методи и техники за третиране на промишлени отпадъци (пепел, сгур, утайки и екскременти) е критичен за региони с висока концентрация на промишленост. В тези зони рискът от екологично замърсяване и негативно въздействие върху човешкото здраве е значително по-висок.
- Резултатите от проведените изследвания показват, че приложението на биомасата, особено отпадъците от целулозно-хартиената индустрия, представлява изобилен възобновяем източник на въглерод. Разработват се нови технологии за преработване и приложение на дървесната пепел. Насърчава се прилагането на утайки от отпадъчни води като подобрител на почвата.
- Анализът на научната литература показа, че настоящите практики за третирането на отпадъците се нуждаят от надграждане. Бъдещите усилия трябва да се насочат към иновации, които оптимизират екологичните резултати и стимулират устойчивото управление на почвите чрез въглеродно земеделие

1.4. Цел и задачи на дисертацията

Целта на настоящото изследване е разработване и охарактеризиране на органоминерални смеси на основата на индустриални и аграрни отпадъци с потенциал за приложение при устойчиво управление на почвите и въглеродно земеделие.

За постигане на поставената цел са формулирани следните задачи:

1. Да бъдат подбрани и охарактеризирани подходящи отпадъчни материали и минерални компоненти.
2. Да бъдат разработени експериментални смеси с различен органоминерален състав.
3. Да се изследват физикохимичните, минераложките и морфологичните характеристики на получените системи.
4. Да се оцени влиянието на отделните компоненти върху стабилизирането на органичната материя и минералната матрица.
5. Да се оцени потенциалът на разработените смеси за приложение като почвени подобрители.

1.5. Научна хипотеза

Предполага се, че комбинирането на утайки от пречиствателни станции с пепелни фракции от биомаса, калиева пепел, природен зеолит и органични добавки ще доведе до формиране на стабилни органоминерални системи с подобрени физикохимични свойства и потенциал за приложение като почвени подобрители при устойчиво управление на почвите и въглеродно земеделие.

Очаква се киселинната активация със сярна киселина да подпомогне фазовите трансформации и стабилизирането на минералната матрица, като същевременно намали подвижността на потенциално токсични елементи и подобри агрохимичните характеристики на получените смеси.

1.6. Експериментален подход

Експерименталната работа е насочена към разработване и охарактеризиране на органоминерални смеси на основата на индустриални и аграрни отпадъци с потенциал за приложение в устойчивото управление на почвите. Изследвано е влиянието на различни съотношения между органичната и минералната фаза върху химичния състав, фазовите трансформации, структурните характеристики и потенциалната агроекологична приложимост на получените материали.

2. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

2.1. Използвани суровини и отпадъци

Като основна суровина в настоящото изследване е използвана утайка от пречиствателна станция (UT) към „Свилоза“ АД, гр. Свищов, генерирана при пречистването на отпадъчни води от целулозно-хартиената промишленост. Утайката е с влажност около 8% и съдържа органична материя, минерални вещества и хранителни елементи. Обезводнените утайки съдържат органичен въглерод, азот, фосфор и микроелементи и в контекста на устойчивото управление на почвите и въглеродното земеделие представляват потенциален източник за въвеждане и стабилизиране на органичен въглерод в почвената система.

Утайката е комбинирана с различни пепелни фракции, получени при енергийното оползотворяване на биомаса. Използваните летящи пепел от растителни остатъци (LP) и сгуро-пепелна фракция (SLP) са получени при изгаряне на растителни остатъци в предприятие за производство на целулоза и хартия. Пепелните материали се характеризират с минерален състав и алкален характер и са включени като минерални компоненти при получаването на органоминералните системи.

Като допълнителен модифициращ компонент е използвана летяща пепел от електрофилтър, богата на калий (PK), генерирана при изгаряне на слънчогледови люспи в „Астра Биоплан“ ЕООД. Получената пепел е с високо съдържание на калий и съдържа също калций, магнезий, силиций и други минерални компоненти. Използването на PK в разработените смеси има за цел да повиши хранителната стойност на получените органоминерални продукти.

Като минерален модифициращ компонент е използван природен клиноптилолит от зеолитизирани туфи от находище Бели пласт, България. Зеолитът се характеризира с пореста структура, високо отношение Si/Al и висок катионообменен капацитет. В изследването той е използван като структурен модификатор при получаването на органоминералните системи.

В серия C3 като допълнителен органичен компонент е включен сух, стабилизиран птичи тор (PT). По този начин към системата UT-LP е въведен допълнителен аграрно-органичен компонент.

Като активиращ реагент при подготовката на смесите е използвана сярна киселина H_2SO_4. Действието ѝ е свързано с химично активиране на минералните компоненти, разтваряне на карбонатни фази и протичане на процеси на сулфатизация с образуване на калциево-сулфатни фази.

Хипотезата на дисертацията е, че комбинирането на органични отпадъци, минерални пепелни фракции, зеолит и химичен активатор позволява създаването на комплексни органоминерални системи с подобрени физикохимични свойства, висока структурна стабилност и потенциал за приложение в устойчивото управление на почвите, рекултивацията на деградирали терени и въглеродното земеделие.

2.2. Експериментален дизайн

Експерименталният дизайн включва три серии смеси, различаващи се по вида и съотношението на основните компоненти. В серия C1 утайката UT е комбинирана с летяща пепел LP, в серия C2 - със сгуро-пепелната фракция SLP, а в серия C3 към системата UT-LP е включен и PT. В рамките на всяка серия са получени базови смеси, киселинно активирани варианти и допълнително модифицирани състави с PK и/или Z.

При серия C1 базовите смеси са получени при различни съотношения между UT и LP. Към съответните базови състави са разработени варианти с 10 wt.% H_2SO_4, варианти с 10 wt.% H_2SO_4 и 7 wt.% PK, варианти с 10 wt.% H_2SO_4 и 7 wt.% Z, както и комбинирани варианти с 10 wt.% H_2SO_4, 4 wt.% PK и 3 wt.% Z. Disert-AM_ES_v8-fin

При серия C2 летящата пепел е заменена със сгуро-пепелна фракция SLP, като е запазена същата последователност на модификация - базови състави, киселинно

активирани варианти, модификация с PK, модификация със Z и комбинирана модификация с PK и Z.
Серия C3 включва UT, LP и PT. Базовите смеси C3.1 и C3.2 са с различно относително участие на трите компонента. След киселинна активация с 10 wt.% H_2SO_4 са получени варианти с 7 wt.% PK, с 7 wt.% Z и комбинирани варианти с 4 wt.% PK и 3 wt.% Z.

Общата логика на експерименталния дизайн е първо да се определи референтното състояние на неактивираните смеси, след което да се проследят измененията, настъпващи при киселинната активация и последващото включване на функционалните компоненти. Химичният състав, CHNS данните, фазовият състав, FTIR характеристиките и микроструктурните наблюдения са разглеждани като взаимно допълващи се показатели за промените в системите.

2.3. Методи за охарактеризиране

Съдържанието на въглерод (C), водород (H) и сяра (S) в изследваните суровини и експериментални смеси е определено чрез елементен анализ с анализатор FlashSmart EA CHNS (Thermo Scientific™, Bremen, Germany). Допълнителният елементен анализ, включително определянето на Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu и As, както и на основни и второстепенни елементи, е извършен чрез атомноемисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES) със спектрометър SPECTRO ARCOS.

pH на пробите е определено потенциометрично в акредитиран изпитвателен комплекс „ЕКОТЕСТ“ при ЦНИЛ-ХТМУ. Измерванията са извършвани при контролирани лабораторни условия, а резултатите са отчетени след стабилизиране на сигнала.

Фазовият състав на изследваните суровини и смеси е определен чрез прахова рентгенова дифракция (XRD) с дифрактометър PANalytical Empyrean. Получените дифрактограми са използвани за идентифициране на кристалните фази и за проследяване на фазовите трансформации в органоминералните системи след киселинна активация и взаимодействие между компонентите.

Инфрачервените спектри са регистрирани с FT-IR спектрометър Varian 660-IR в спектрален диапазон 400-4000 cm^{-1}. FT-IR анализът е използван за идентифициране на функционални групи и структурни връзки, характерни за карбонатни, сулфатни, силикатни и алумосиликатни фази, както и за проследяване на промените в органичната материя след взаимодействие между отделните компоненти.

Повърхностната морфология на изследваните проби е анализирана чрез сканираща електронна микроскопия (SEM) със Zeiss Evo 10 microscope. Химичният състав на избрани микрозони е определен чрез енергодисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS) с Oxford Ultim Max 40 detector. SEM/EDS анализът е използван за оценка на морфологията, размерите и формата на частиците, степента на агрегация, порьозността и локалното разпределение на основните химични елементи в минералната матрица на получените органоминерални смеси.

3. ОСНОВНИ РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

3.1. Характеристика на изходните материали

Комплексното охарактеризиране на изходните материали чрез химичен анализ, рентгенофазов анализ (XRD) и сканираща електронна микроскопия с енергодисперсионен анализ (SEM/EDS) показва съществени различия в техния химичен състав, минераложки профил и микроструктурна организация. Тези различия определят материалите като взаимно допълващи се компоненти при формирането на експерименталните органоминерални системи.

Химичното охарактеризиране е извършено с цел установяване на основните композиционни различия, определящи функцията на отделните материали в разработените смеси. При интерпретацията са разграничени елементите, свързани с

минералната матрица и реактивността на системата (Ca, Al, Fe), елементите с потенциално агрохимично значение (K, Mg, P и S) и микроелементите, релевантни за оценката на екологичната приложимост.

Таблица 1. Елементен и физикохимичен състав на изходните материали

Параметър	Единица	LP	SLP	UT	Z	PT	PK
Ca	%	30,48	11,29	0,29	2,48	12,65	6,54
Al	%	1,20	1,60	0,02	4,02	1,08	0,041
Fe	%	1,05	1,23	0,02	0,48	0,943	0,045
K	%	1,11	1,11	0,02	0,93	1,12	18,79
Mg	%	0,83	0,904	0,03	0,44	1,41	2,76
P	%	0,41	0,298	0,10	0,004	1,89	1,21
S	%	0,06	0,19	2,47	<0,01	0,07	1,29
Na	mg/kg	2838	2802	984	3175	3120	661
Zn	mg/kg	122	243	13	34	363	513
B	mg/kg	90	100	12	5	62	335
Ba	mg/kg	466	477	57	18	135	43
Cd	mg/kg	1	0,66	<0,1	<0,1	0,69	3
Co	mg/kg	4	5	<0,5	<0,5	4	<0,5
Cr	mg/kg	25	42	4	<0,5	24	20
Cu	mg/kg	60	77	6	2	80	170
Mn	mg/kg	1617	1330	391	479	683	110
Mo	mg/kg	1	1	<0,5	<0,5	3	2
Ni	mg/kg	19	27	<0,5	<0,5	14	12
Pb	mg/kg	19	15	<0,5	53	40	<0,5
V	mg/kg	26	28	<1	2	32	<1
As	mg/kg	-	7	<1	3	13	<1
pH	-	10,32	11,83	6,83	-	9,15	11,55

Източник на данните: Таблица 4 от дисертационния труд.

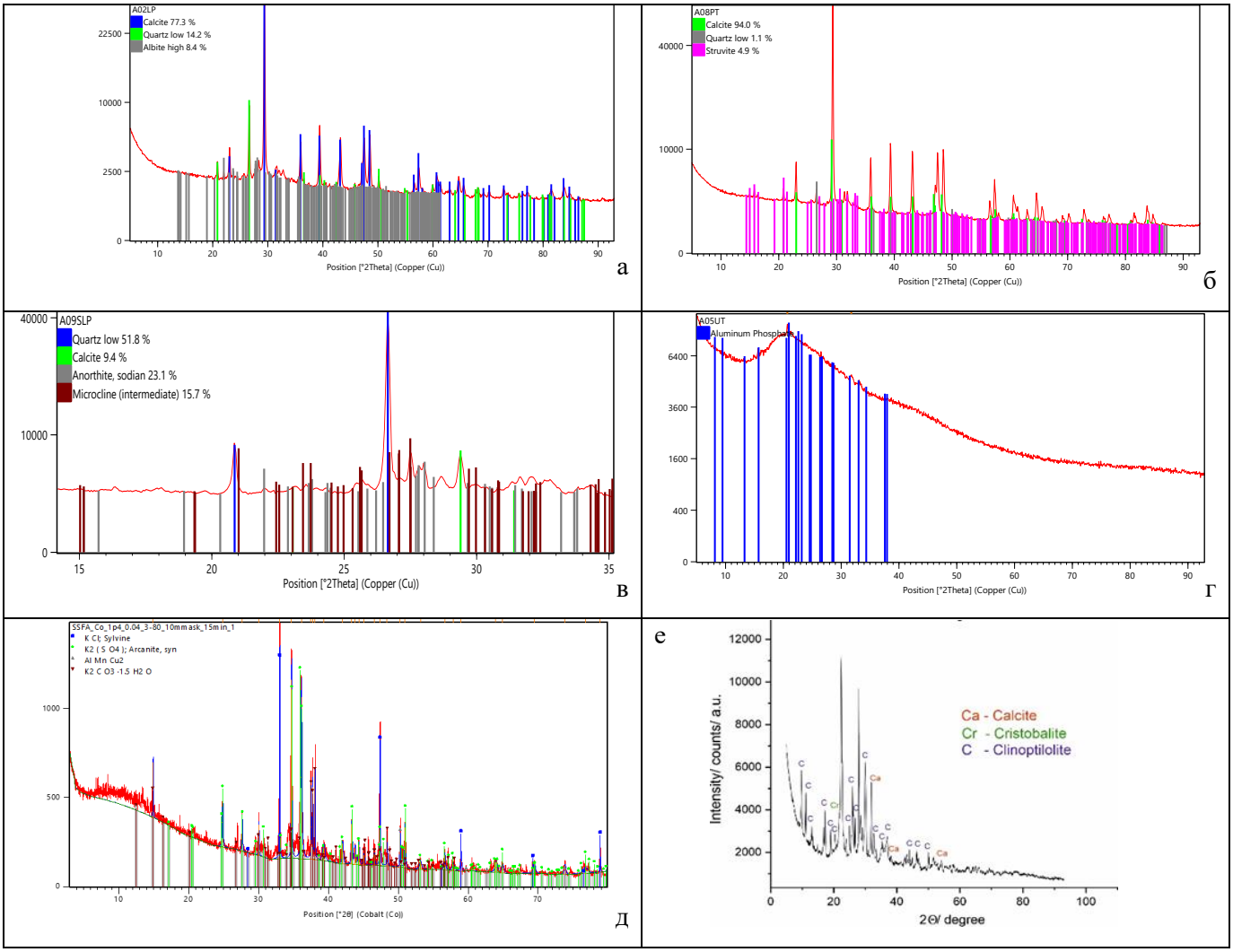
Сравнителният химичен анализ показва ясно разграничаване на изходните материали. Най-високо съдържание на Ca е установено в LP - 30,48%, следвана от PT - 12,65%, SLP - 11,29% и PK - 6,54%. По този показател LP се определя като основния богат на калций изходен материал.

По отношение на Al най-висока концентрация е установена в Z - 4,02%, следвана от SLP - 1,60%, LP - 1,20% и PT - 1,08%. Особено отчетливо се отличава PK по съдържанието на K - 18,79%, докато при останалите материали концентрациите са около или под 1,12%. PK се характеризира и с най-високо съдържание на Mg - 2,76%, следвана от PT - 1,41%. Най-висока концентрация на P е установена при PT - 1,89%, следвана от PK - 1,21%. По този начин PK и PT се отличават с по-висок относителен принос на K, P и Mg спрямо останалите изходни материали.

По отношение на S най-високо съдържание е отчетено в UT - 2,47%, следвана от PK - 1,29%, докато в останалите материали съдържанието е значително по-ниско. Измерените стойности на pH също разграничават изходните материали. UT е с близка до неутралната реакция - pH 6,83, докато LP, SLP, PT и PK показват алкална реакция. Най-висока стойност е установена при SLP - pH 11,83, следвана от PK - 11,55, LP - 10,32 и PT - 9,15. Този контраст между UT и алкалните минерални компоненти е релевантен за последващите промени при смесването и химичната активация.

Минералният състав на изходните материали е определен чрез XRD. Получените дифрактограми показват ясно разграничаване между пепелните и минералните материали с добре изкристализирали фази и значително по-слабо кристалния характер на утайката

UT. Относителните количества на фазите се отнасят до идентифицираната кристална фракция и не представляват абсолютно съдържание на съответната фаза в цялата проба.



Фигура 1. Представителни дифрактограми на изходните материали: (а) LP; (б) SLP; (в) UT; (г) PK; (д) Z; (е) PT.

Рентгенофазовият анализ на LP показва ясно доминиране на калцит, който представлява 77,3% от идентифицираната кристална фракция. Допълнително са установени кварц - 14,2% и албит - 8,4%. Този фазов състав съответства на високото съдържание на Ca, определено чрез химичния анализ, и характеризира LP като материал с преобладаваща калциево-карбонатна кристална фракция и допълнителен силикатен принос.

SLP има съществено различен минераложки профил. Основната идентифицирана фаза е кварц - 51,8%, следван от натриев анортит - 23,1%, микроклин - 15,7% и калцит - 9,4%. В сравнение с LP при SLP се установява по-нисък относителен дял на калцит и по-силно изразено присъствие на силикатни и алумосиликатни фази. Това съответства и на химичния профил на материала, характеризиращ се с по-ниско съдържание на Ca и по-високо съдържание на Al спрямо LP.

PK се характеризира със специфичен минераложки профил, включващ арканит, силвин, хидратиран калиев карбонат, калцит и гипс. β-K_2SO_4 представлява 27,2% от идентифицираната кристална фракция. Тази характеристика е в съответствие с високото съдържание на K, установено при химичния анализ, както и с локалния K-O-S профил, определен чрез EDS.

В природния зеолитизиран туф Z клиноптилолитът е доминиращият минерал - над 86%, а локалният EDS анализ показва преобладаващо присъствие на O и Si и значим дял на Al. Получените резултати потвърждават алумосиликатния характер на материала и обосновават включването му като отделен минерален модификатор.

PT се характеризира с доминираща калцитна фаза, представляваща 94,0% от идентифицираната кристална фракция, като допълнително са установени струвит - 4,9% и кварц - 1,1%. Идентифицирането на струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) е в съответствие с по-високото съдържание на P и Mg, установено при химичния анализ. XRD резултатите доказват наличието на тази кристална фаза, но не позволяват да се правят изводи за разтворимостта или достъпността на съдържащите се в нея елементи.

UT се отличава съществено от останалите изходни материали. XRD профилът е преимуществено слабо кристален, без добре изкристализирали минерални фази. Наблюдава се широк дифузен максимум в областта около 20-21° 2θ и липса на ясно изразен набор от интензивни тесни рефлекси. При софтуерната обработка е отчетено възможно присъствие на алуминиев фосфат ($AlPO_4$), но поради ограничената степен на фазова определеност тази идентификация се разглежда като индикация, а не като основание за количествено определяне на доминираща кристална фаза.

SEM/EDS анализът допълва химичното и минераложкото охарактеризиране. LP и SLP представляват хетерогенни минерални системи, изградени от агрегирани частици, като локалният им състав е Ca-O-доминиран и включва различни количества Si, Al и други елементи. UT се характеризира с неправилна, агломерирана и относително непрекъсната матрица и C-O-доминиран локален състав. Z показва Si-Al-O характеристика, съответстваща на алумосиликатния му минерален състав, PK се отличава с K-O-S-доминирана микрозона, а PT - с Ca-O-доминирана локална характеристика, съответстваща на доминиращата калцитна фаза.

В обобщение, изходните материали формират ясно различими групи според установените експериментални характеристики: UT представлява слабо кристална матрица; LP - Ca-богат минерален компонент с доминиращ калцит; SLP - по-силно изразена силикатно-алумосиликатна система; PK - K-богат модифициращ материал; Z - клиноптилолитов алумосиликатен компонент; PT - материал с ясно изразен Ca-P-Mg профил и наличие на струвит. Това разграничение представлява основата на експерименталния дизайн и позволява последващите промени в състава, фазовото разпределение и микроструктурата на органоминералните смеси да бъдат интерпретирани спрямо характеристиките на изходните компоненти.

3.2. Базови органоминерални системи преди модификация

Базовите смеси представляват началното състояние на разработените органоминерални системи преди провеждане на химичната и функционалната модификация. Тяхното охарактеризиране позволява да се установи влиянието на първоначалното съотношение и вида на изходните компоненти върху химичния, елементния, минераложкия и микроструктурния профил на системите и служи като референтна основа за последващото проследяване на измененията след киселинна активация и включване на функционалните компоненти.

Изследвани са осем базови смеси: C1.1, C1.2 и C1.3 от серия C1, съдържащи UT и LP; C2.1, C2.2 и C2.3 от серия C2, при които минералният компонент е SLP; и C3.1 и C3.2, съдържащи UT, LP и PT. Трите серии се различават както по вида на минералния компонент, така и по относителното участие на отделните суровини.

Химичният състав на базовите системи показва ясно разграничение между трите серии. Най-съществена е разликата в съдържанието на Ca. При серия C1 то варира от 30,21 до 33,32%, докато при C2 стойностите са приблизително три пъти по-ниски - 10,45-10,99%. При C3 се установяват междинни концентрации - 26,42% за C3.1 и 24,87% за

С3.2. Тази закономерност отразява различния характер на използваните минерални компоненти и по-специално високото съдържание на Ca в LP спрямо SLP.
Разграничението между сериите се потвърждава и от съдържанието на Al и Fe. В С1 Al е в диапазона 1,12-1,24%, а при С2 достига 1,55-1,67%. Съдържанието на Fe при С1 е 0,971-1,03%, докато при С2 достига 1,22-1,76%. При серия С3 стойностите са по-ниски - около 1,04-1,08% Al и 0,906-0,938% Fe. По този начин химичният профил на базовите смеси запазва установеното при изходните материали разграничение между Ca-богатата LP и по-силно изразения Al-Fe принос на SLP.

Таблица 2. Основни показатели за химичния и елементния състав на базовите органоминерални системи

Проба	Ca, %	Al, %	K, %	Mg, %	P, %	S, %	C, %	N, %
C1.1	30,21	1,12	1,03	0,758	0,534	0,05	10,74	0,27
C1.2	31,31	1,24	1,08	0,850	0,498	0,05	11,04	0,28
C1.3	33,32	1,20	1,13	0,877	0,564	0,04	9,36	0,19
C2.1	10,45	1,55	1,07	0,790	0,297	0,08	11,21	0,25
C2.2	10,65	1,67	1,02	0,788	0,285	0,07	10,84	0,38
C2.3	10,99	1,62	1,12	0,820	0,413	0,04	10,42	0,40
C3.1	26,42	1,08	1,13	1,10	1,11	0,03	11,60	0,38
C3.2	24,87	1,04	1,09	1,04	1,17	0,43	11,77	0,37

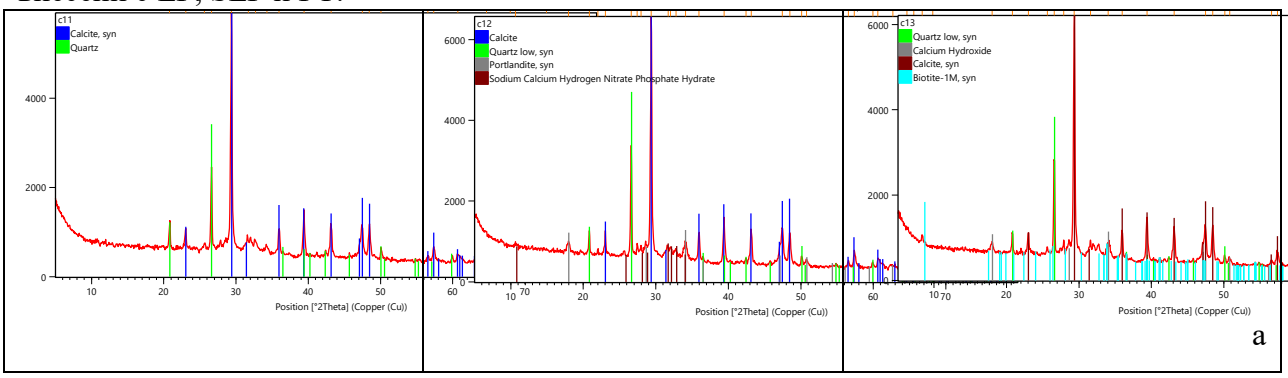
Таблицата е съставена по данните от Таблици 5 и 6 на дисертационния труд.

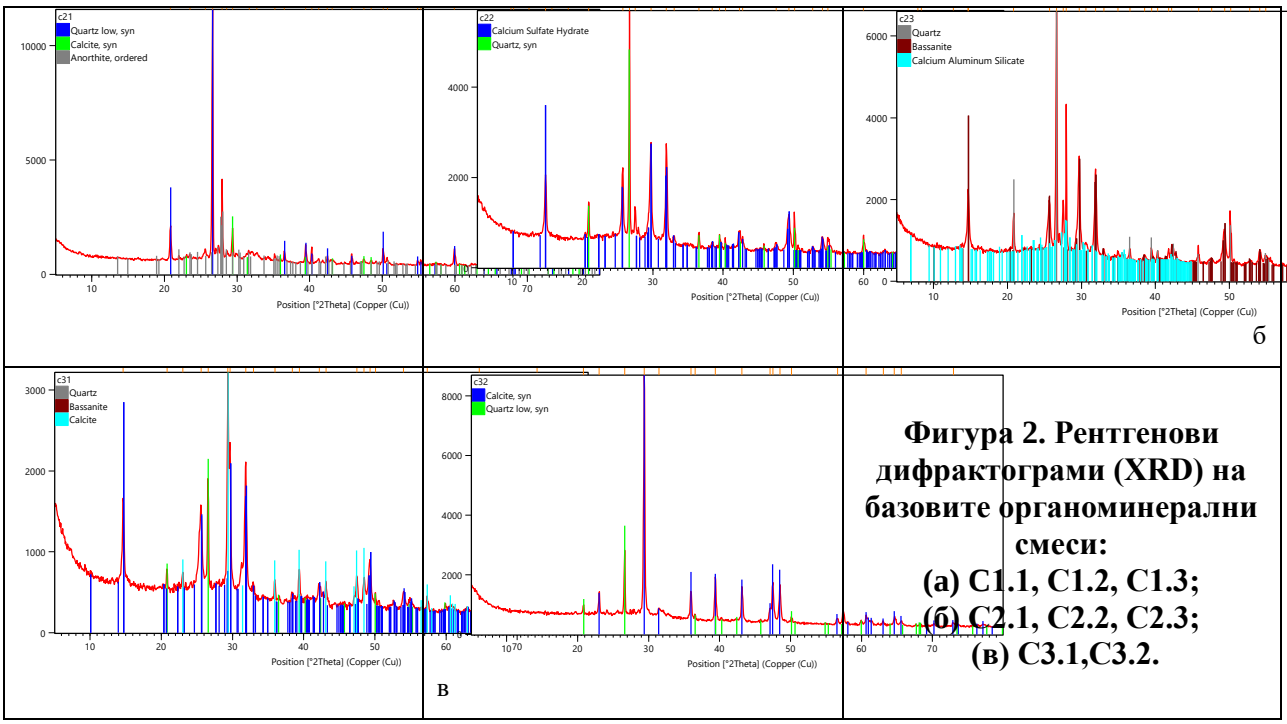
Съдържанието на K остава относително близко във всички базови смеси - приблизително 1,02-1,13%, поради което на този етап не се наблюдава съществено разграничаване на сериите по този елемент. По-ясна разлика се установява при Mg и P. При С1 Mg е 0,758-0,877%, а P - 0,498-0,564%; при С2 съответно 0,788-0,820% Mg и 0,285-0,413% P. В С3 Mg достига 1,04-1,10%, а P - 1,11-1,17%. По-високото съдържание на P и Mg в С3 е съвместимо с включването на PT и с установения при изходния материал по-висок P-Mg принос.

CHNS анализът показва, че общото съдържание на C в базовите системи е сравнително близко и варира от 9,36 до 11,77%. По-ясно разграничение се установява при N. При С1 съдържанието му е 0,19-0,28%, при С2 - 0,25-0,40%, а при С3 - 0,37-0,38%. По-високото съдържание на N в С3 е съвместимо с включването на птичи тор в тази серия. Атомното отношение C:N следва да се разглежда като характеристика на елементния състав, а не като пряко доказателство за степента на стабилност на въглерода.

Рентгенофазов анализ

Рентгенофазовият анализ на базовите смеси показва, че различният тип и относителен дял на минералния компонент определят ясно различим фазов профил на сериите С1, С2 и С3. Независимо че всички системи съдържат общия компонент UT, кристалната част на дифрактограмите се определя преимуществено от минералните фази, внесени с LP, SLP и PT.





Фигура 2. Рентгенови дифрактограми (XRD) на базовите органоминерални смеси:
(а) С1.1, С1.2, С1.3;
(б) С2.1, С2.2, С2.3;
(в) С3.1,С3.2.

При серия С1 във всички базови системи се запазва ясно изразена Са-съдържаща минерална компонента. При С1.1 са идентифицирани калцит ($CaCO_3$) и кварц (SiO_2). При С1.2 наред с калцит и кварц са установени $Ca(OH)_2$ и допълнителна Са-съдържаща фаза, а при С1.3 са идентифицирани кварц, калциев хидроксид, калцит и алумосиликатна фаза. Варирането на съотношението UT/LP изменя относителното проявление на отделните кристални компоненти, но не води до загуба на основния калцитен минераложки профил на серия С1.

Фазовият профил на серия С2 е съществено различен поради замяната на LP със SLP. При С2.1 са идентифицирани кварц, калцит и калциево-алуминиев силикат. При С2.2 са установени кварц и калциев сулфат хемихидрат - басанит, $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, а при С2.3 - кварц, басанит и калциево-алуминиев силикат. При серия С2 силикатните и алумосиликатните фази имат по-силно изразено участие в сравнение със серия С1, което съответства на минераложкия характер на изходната SLP.

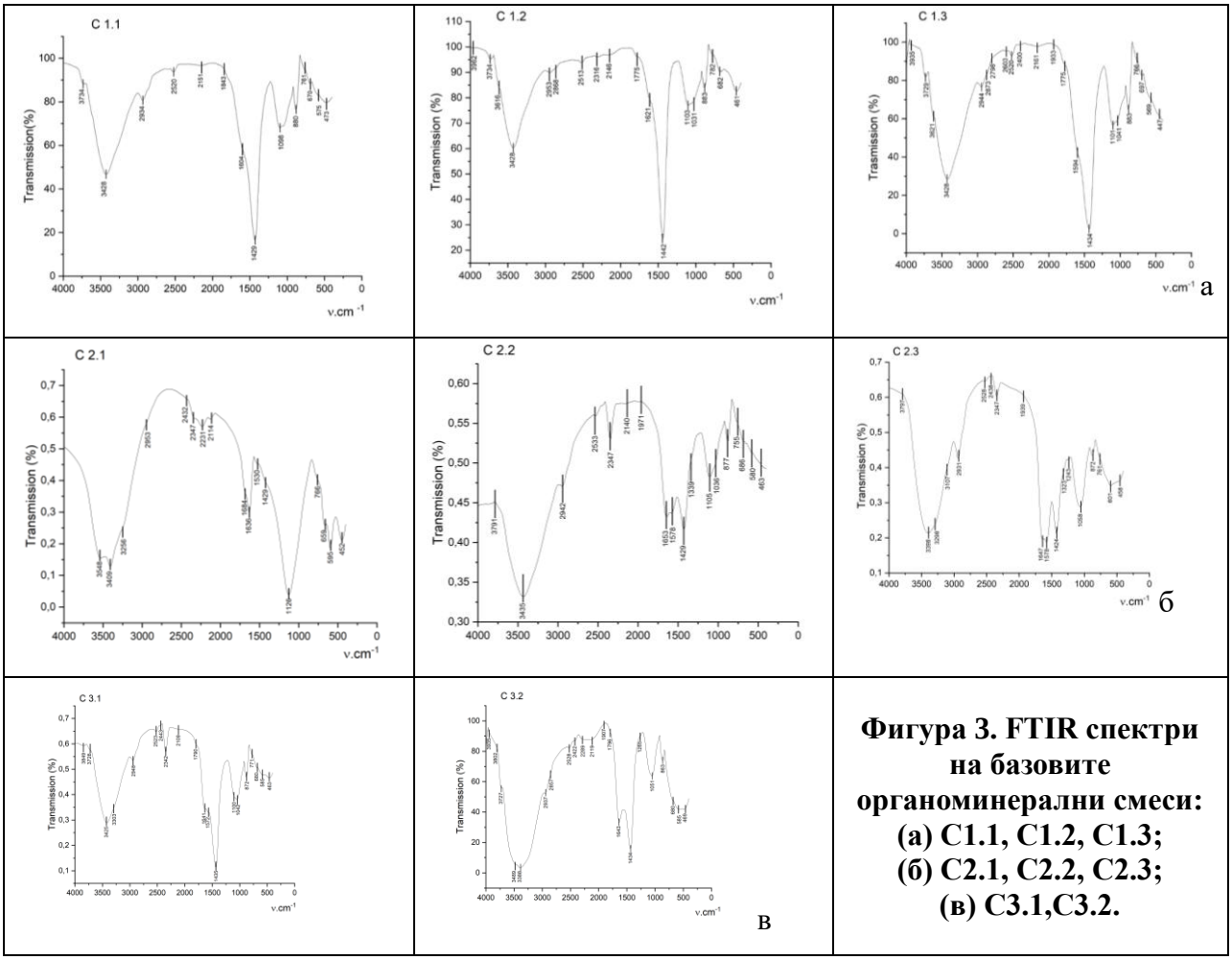
Серия С3 комбинира UT, LP и PT и съответно има фазов профил, който носи характеристики както на Са-богатата LP, така и на допълнителния минерален принос на PT. При С3.1 са идентифицирани кварц, калцит и $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, а при С3.2 - калцит и кварц. И в двата варианта се запазва ясно изразен калцитен принос, което показва запазване на Са-карбонатния минераложки профил в изследвания композиционен диапазон.

В общ сравнителен план XRD резултатите разграничават базовите системи в две основни направления. С1 и С3 се характеризират с по-силно изразена Са-карбонатна компонента, докато С2 показва по-голям принос на кварцови и алумосиликатни фази. Това фазово разграничение съответства на установените чрез ICP-OES разлики - по-високо съдържание на Са при С1 и С3 и по-висок относителен принос на Al и Fe при С2. Смесването на изходните материали не води до пълна загуба на първоначалните им минераложки характеристики, а в базовите системи остават проследими фазовите особености на използваните минерални компоненти.

FTIR

FTIR спектрите на базовите смеси показват комплексен спектрален профил, обусловен от едновременното присъствие на минерални и органични компоненти. Поради сложния състав на системите част от спектралните области съдържат припокриващи се

приноси от различни функционални групи, поради което интерпретацията е извършена чрез съпоставяне с химичния и рентгенофазовия анализ.



Фигура 3. FTIR спектри на базовите органоминерални смеси: (а) C1.1, C1.2, C1.3; (б) C2.1, C2.2, C2.3; (в) C3.1,C3.2.

В областта 3550-3400 cm^{-1} се наблюдават поглъщания, отнесени към валентни трептения на O-H групи и адсорбирана или структурно свързана вода. При част от системите в областта приблизително 3335-3200 cm^{-1} е възможен припокриващ се принос от O-H и N-H групи. В областта около 2953-2921 cm^{-1} и 2868-2842 cm^{-1} са установени ивици, съвместими с валентни трептения на C-H връзки в $-CH_2-$ и $-CH_3$ групи и съответно с наличието на органична компонента в UT, а при серия C3 - и в PT.

Една от най-надеждните диагностични области е около 1460-1420 cm^{-1}, където ивиците са характерни за асиметричното валентно трептене ν_3 на карбонатния анион CO_3^{2-} и са съвместими с присъствието на калцит. Втори характерен белег са ивиците около 883-863 cm^{-1}, отнесени към извънравнинното деформационно трептене ν_2 на CO_3^{2-}. Съвместното наличие на тези ивици и идентифицираният калцит, подкрепят карбонатния характер на базовите системи, особено при Ca-богатите C1 и C3 смеси.

Ивиците около 1136-1094 и 1058-1015 cm^{-1} могат да съдържат припокриващ се принос от Si-O-Si и Si-O-Al валентни трептения на силикатната и алумосиликатната матрица, C-O/C-O-C връзки на органичната фракция и, при наличие на фосфатни компоненти, P-O трептения. В областта около 1100-1000 cm^{-1} е възможен и принос от асиметричните валентни трептения на сулфатните групи SO_4^{2-}. Ивиците приблизително при 800-720 cm^{-1} и под 500 cm^{-1} са свързани предимно с решетъчни и деформационни трептения на силикатната и алумосиликатната минерална матрица.

В сравнителен аспект спектрите на серия C1 се характеризират с ясно изразена карбонатна компонента и едновременно присъствие на органични и силикатни структурни

единици. При C2 карбонатните ивици се наблюдават на фона на по-силен силикатно-алумосиликатен принос, което съответства на XRD характеристиката на SLP и на по-високото съдържание на Al и Fe. При C3 спектралният профил е по-комплексен поради едновременното присъствие на UT, LP и PT, като наред с Ca-карбонатните и силикатните сигнали се установяват области, съвместими с O-H/N-H и карбонилно/амидни структури.

В обобщение, базовите органоминерални системи запазват съществени химични, минераложки и спектроскопски характеристики на изходните материали. C1 се характеризира с високо съдържание на Ca и изразен Ca-карбонатен профил; C2 - с по-силен силикатно-алумосиликатен принос; а C3 - със запазена Ca-карбонатна характеристика и допълнителен принос на N, P и Mg, свързан с включването на PT. Общото съдържание на въглерод остава близко във всички базови системи, а установените различия формират референтната основа за оценка на последващите изменения при киселинната и функционалната модификация.

3.3. Влияние на киселинната активация върху органоминералните системи

След охарактеризирането на базовите органоминерални системи е изследвано влиянието на киселинната активация върху техния химичен, елементен, фазов, спектроскопски и микроструктурен профил. Като активиращ агент е използвана H_2SO_4, поради което при интерпретацията на резултатите основно значение имат измененията в съдържанието на S и Ca и съпътстващите промени в минералната и въглерод-съдържащата компонента на системите.

Оценката е извършена чрез директно съпоставяне на всяка активирана проба със съответната базова смес: C1.1-C1.1.1, C1.2-C1.2.1, C1.3-C1.3.1, C2.1-C2.1.1, C2.2-C2.2.1, C2.3-C2.3.1, C3.1-C3.1.1 и C3.2-C3.2.1. По този начин ефектът на киселинната обработка е разграничен от различията, произтичащи от първоначалния състав на трите серии.

Най-ясният и систематичен резултат след киселинната активация е рязкото увеличаване на съдържанието на S във всички изследвани системи. При базовите смеси съдържанието му обикновено е в диапазона 0,03-0,08%, с изключение на C3.2, при която е отчетено 0,43%. След обработката с H_2SO_4 стойностите достигат 3,01-8,77% при C1, 2,33-2,96% при C2 и 9,90-12,69% при C3. Това увеличение представлява пряк химичен белег за въвеждането на сулфатен компонент в системите.

Едновременно с нарастването на S се наблюдава намаляване на измереното съдържание на Ca. При базовите смеси от серия C1 Ca е 30,21-33,32%, при C2 - 10,45-10,99%, а при C3 - 24,87-26,42%. След киселинната обработка стойностите намаляват съответно до 13,20-24,44% при C1, 5,71-8,73% при C2 и 10,14-11,75% при C3. Най-силно е понижението при C1.1 към C1.1.1, където Ca намалява от 30,21 до 13,20%, както и при C3.1 към C3.1.1 и C3.2 към C3.2.1, където стойностите намаляват съответно от 26,42 до 11,75% и от 24,87 до 10,14%. Тези изменения показват съществена промяна на относителния Ca/S баланс.

Таблица 3. Основни химични и CHNS показатели на киселинно активираните органоминерални системи

Проба	Ca, %	S, %	C, %	C:S, атомно
C1.1.1	13,20	5,40	9,46	4,68
C1.2.1	24,44	3,01	9,23	8,19
C1.3.1	23,83	8,77	8,46	2,57
C2.1.1	8,73	2,33	9,84	11,27
C2.2.1	7,93	2,84	9,22	8,67
C2.3.1	5,71	2,96	9,25	8,34
C3.1.1	11,75	9,90	11,08	2,99
C3.2.1	10,14	12,69	10,50	2,21

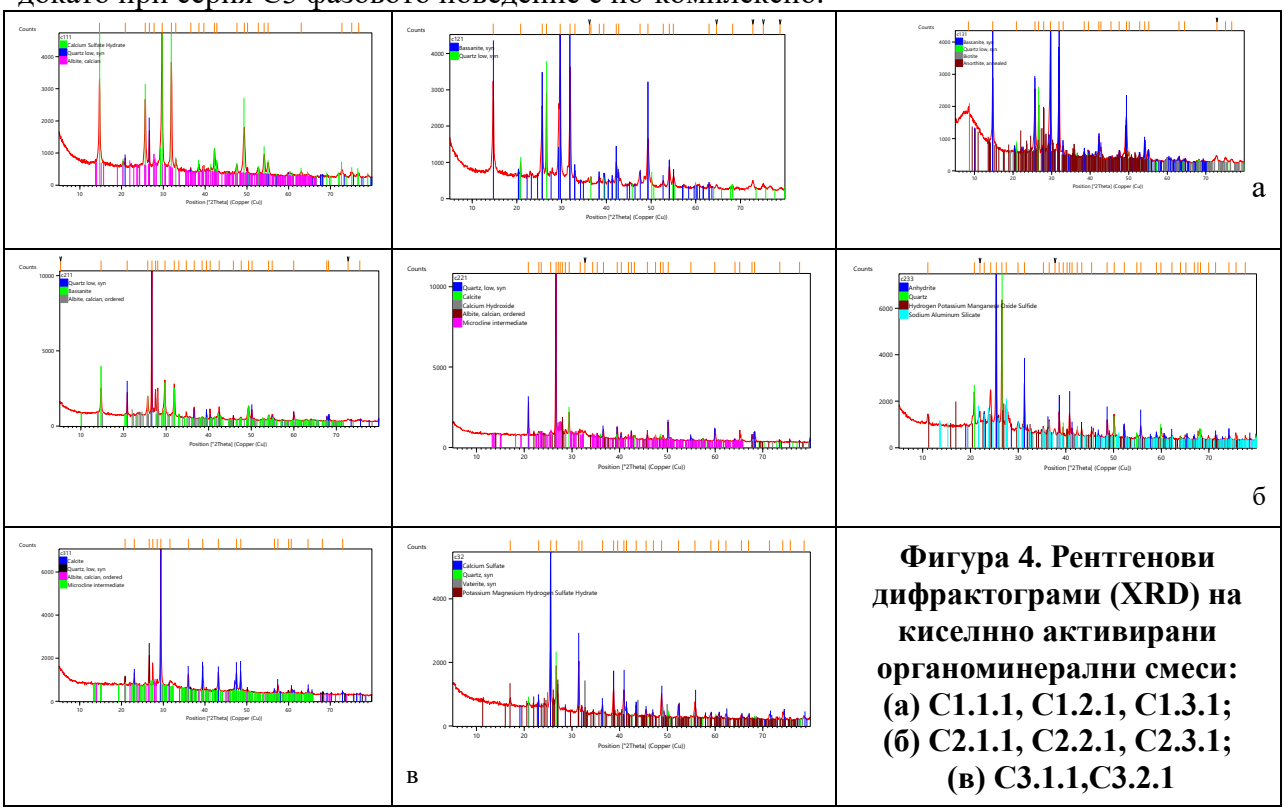
Таблицата е съставена по данните от Таблици 7 и 8 на дисертационния труд.

Независимо от общия ефект на киселинната обработка, първоначалните различия между сериите не се заличават. C1 остава относително по-богата на Ca система, C2 запазва по-висок относителен принос на Al и Fe, а C3 - по-висок принос на P и Mg. Следователно киселинната активация въвежда ясно изразена сулфатна компонента, но крайният химичен профил продължава да зависи от състава на първоначалната матрица.
CHNS анализът показва умерено намаляване на измереното съдържание на C във всички осем двойки. При базовите смеси C е в диапазона 9,36-11,77%, а след активацията стойностите са 8,46-11,08%. При C1 съдържанието на C намалява от 10,74 до 9,46% при C1.1, от 11,04 до 9,23% при C1.2 и от 9,36 до 8,46% при C1.3. При C2 промяната е от 11,21 до 9,84%, от 10,84 до 9,22% и от 10,42 до 9,25%. При C3 C намалява от 11,60 до 11,08% при C3.1 и от 11,77 до 10,50% при C3.2.

Намаляването на въглерод не следва да се интерпретира като пряко доказателство за разрушаване или минерализация на органичния въглерод. При редица проби изменението е близко до порядъка, който може да се очаква при въвеждането на приблизително 10% невъглероден киселинен компонент в системата. Следователно наличните CHNS данни не дават основание да се предполага масивно разрушаване на въглерод-съдържащата компонента вследствие на киселинната обработка.

Значително по-характерна е промяната на атомното отношение C:S. При базовите смеси то е високо поради ниското начално съдържание на S, докато след активацията намалява до едноцифрени стойности при почти всички проби. При C1.1.1 C:S е 4,68, при C1.3.1 - 2,57, при C3.1.1 - 2,99, а при C3.2.1 - 2,21. Рязкото намаляване на C:S е свързано преди всичко със значителното увеличение на S вследствие на обработката с H_2SO_4 и представлява пряк количествен маркер за въвеждането на сулфатен компонент.

Рентгенофазовия анализ показва, че въздействието на H_2SO_4 върху минералната матрица е различно в зависимост от първоначалния състав на системата. Най-ясно фазовата трансформация се проявява при богатите на калций смеси от серия C1, където първоначално идентифицираните карбонатни и хидроксидни Ca-фази след киселинната обработка се заменят с калциев сулфат хемихидрат - басанит, $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$. При системите със SLP от серия C2 силикатният компонент остава по-устойчиво представен, докато при серия C3 фазовото поведение е по-комплексно.



Фигура 4. Рентгенови дифрактограми (XRD) на киселнно активирани органоминерални смеси: (а) C1.1.1, C1.2.1, C1.3.1; (б) C2.1.1, C2.2.1, C2.3.1; (в) C3.1.1,C3.2.1

При C1.1 след киселинната активация фазовият профил се изменя съществено. В C1.1.1 са определени калциев сулфат хемихидрат, кварц и натриево-калциев алумосиликат. Едновременно с това съдържанието на Ca намалява от 30,21 до 13,20%, S нараства от 0,05 до 5,40%, а калцитът вече не се установява. Съвкупността от химичните и фазовите резултати е съвместима с протичане на реакция между Ca-карбонатната компонента и H_2SO_4 и формиране на кристална Ca-S-O фаза.

При трите активирани варианта от серия C1 изчезват или намаляват първоначалните $CaCO_3/Ca(OH)_2$ компоненти, а $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ се идентифицира като характерна кристална компонента на активирания фазов профил. Кварцът и част от алумосиликатните фази се запазват.

При серия C2 реакцията е по-селективна. При C2.1.1 се установява появата на басанит при запазване на доминиращия кварц, което е свързано с взаимодействие на киселината с реактивната Ca-фракция при запазване на по-устойчивия силикатен скелет. При C2.2.1 не се идентифицира отделна кристална сулфатна фаза въпреки увеличението на S, което показва, че химичната промяна не във всички случаи се проявява като ясно идентифицируем Ca-сулфат в XRD.

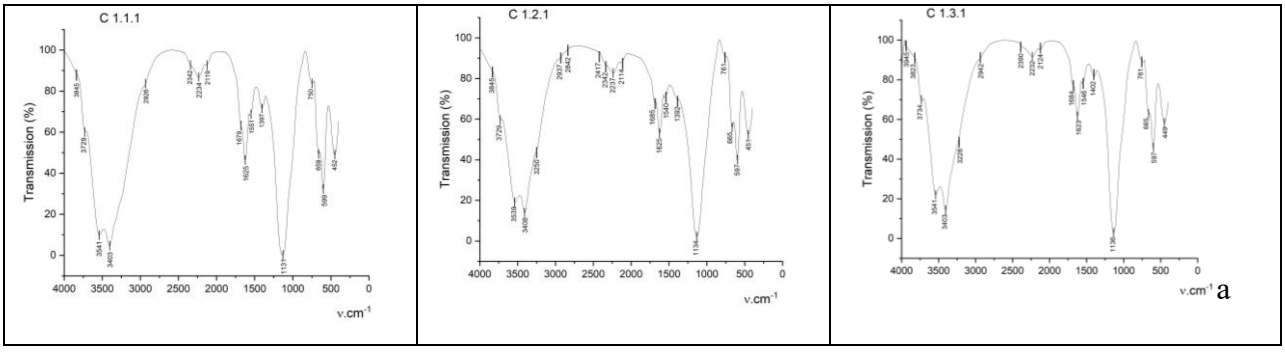
При серия C3 резултатите са по-комплексни. C3.1.1 запазва калцитно-кварцово-алумосиликатен профил по данни от XRD въпреки високото съдържание на S, докато при C3.2.1 е установена по-силно изразена сулфатна минералогия. Следователно фазовата трансформация след киселинна активация се определя не само от количеството на внесения S, но и от първоначалния минерален състав на конкретната матрица.

FTIR и микроструктурна характеристика

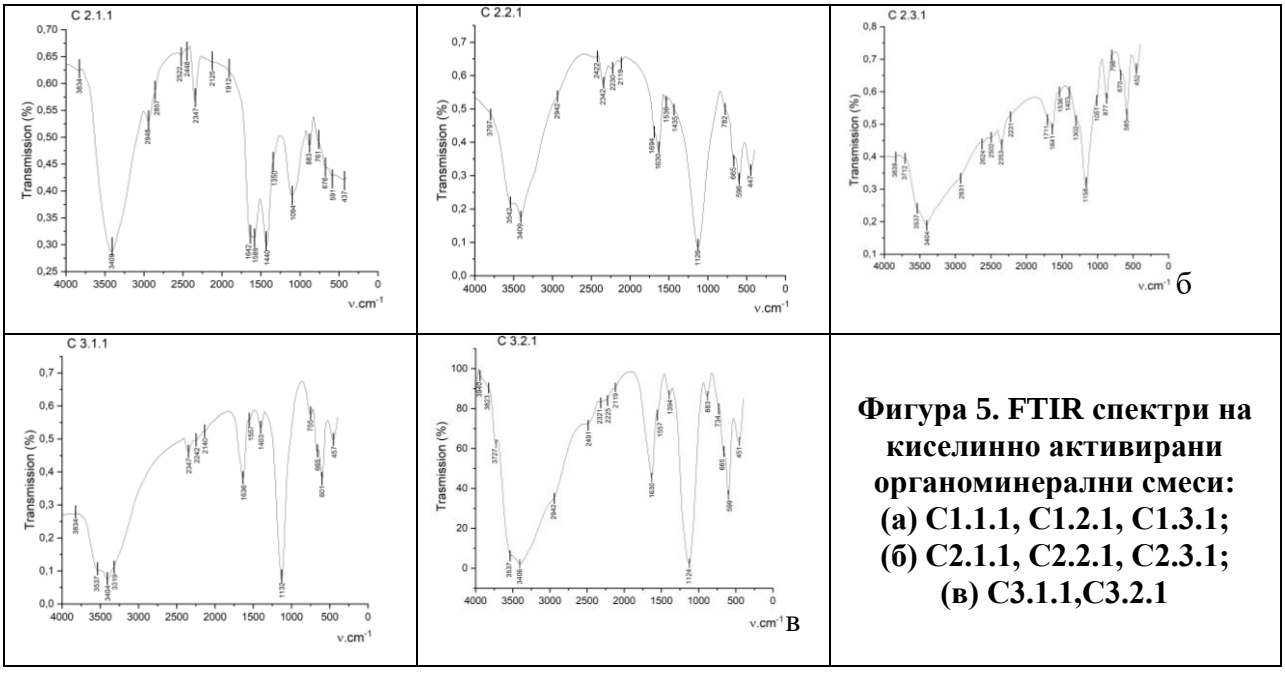
FTIR анализът допълва химичните и рентгенофазовите резултати. Най-характерната промяна след третирането с H_2SO_4 се наблюдава в областта приблизително 1160-1100 cm^{-1}, свързана със S-O валентни трептения. При киселинно активираните проби от серия C1 се появяват ясно изразени ивици около 1131-1136 cm^{-1}, отнесени към асиметричните валентни трептения на SO_4^{2-}. Това отнасяне е подкрепено както от увеличението на S до 3,01-8,77%, така и от идентифицирането на $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ чрез XRD в активираните C1 системи.

При серия C2 също се наблюдават поглъщания приблизително около 1122-1132 cm^{-1}. Съдържанието на S след активацията достига 2,33-2,96%, което подкрепя наличието на сулфатен принос в тази спектрална област. При C2.1.1 интерпретацията се потвърждава и от XRD идентификацията на басанит.

При C3 химичният анализ показва най-голямо обогатяване със S, но връзката между общото S-съдържание и кристалния фазов състав е по-сложна. FTIR позволява да бъде установено наличието на S-O-съдържащи структурни единици и в случаите, когато те не се проявяват като отделна добре кристализирана фаза в XRD.



а



Фигура 5. FTIR спектри на киселинно активирани органоминерални смеси: (а) C1.1.1, C1.2.1, C1.3.1; (б) C2.1.1, C2.2.1, C2.3.1; (в) C3.1.1,C3.2.1

Сулфатната интерпретация се подкрепя и от нискочестотните поглъщания около 600 cm^{-1}. Наред със сулфатните структурни единици в спектрите се запазват карбонатни, силикатни и органични спектрални компоненти. Следователно киселинната обработка води до модифициране на първоначалната органоминерална матрица, а не до нейното пълно заместване. Най-съществената спектроскопска промяна е появата и усилването на S-O вибрациите около 1130 cm^{-1}, съпроводени от нискочестотни поглъщания около 600 cm^{-1}, което е в съответствие с рязкото увеличение на общото съдържание на S.

SEM/EDS анализът допълва фазовите и спектроскопските резултати. В сравнение с базовите смеси активираните варианти показват по-интензивна агрегация и по-ясно развитие на пластинчати, ламеларни и удължени минерални образувания. EDS регистрира значително локално участие на S заедно с Ca и O. При серия C1 и C2.1.1 тези наблюдения се подкрепят пряко от XRD идентификацията на $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и от сулфатните вибрации във FTIR. При C2.2.1 и C3.1.1 EDS и FTIR показват наличие на S-съдържащ компонент, без в XRD да се идентифицира отделна добре кристализирана сулфатна фаза. Това потвърждава зависимостта на структурния отговор към киселинната активация от първоначалния състав на матрицата.

В обобщение, киселинната активация с H_2SO_4 предизвиква силно и систематично увеличение на S, съществено изменение на Ca/S баланса, развитие на Ca-сулфатни структурни компоненти и микроструктурна реорганизация на органоминералните системи. Най-последователно доказана сулфатна трансформация се установява при серия C1, докато при C2 и C3 конкретният фазов отговор е по-силно зависим от първоначалната минерална матрица. Въглерод-съдържащата компонента остава значимо представена след киселинното третиране, като наличните CHNS резултати не дават основание да се предполага масивното ѝ разрушаване вследствие на активацията.

3.4. Влияние на модификацията с летяща пепел от електрофилтър, богата на калий.

След оценката на ефекта от киселинната активация е проследено влиянието на последващото включване на летяща пепел от електрофилтър, богата на калий. Модифицираните варианти C1.1.2, C1.2.2, C1.3.2, C2.1.2, C2.2.2, C2.3.2, C3.1.2 и C3.2.2 съдържат 10 wt.% H_2SO_4 и 7 wt.% богата на калий пепел, като останалата част се формира от съответните компоненти на всяка серия. Ефектът на модификацията е оценен чрез директно сравнение със съответните киселинно активирани системи.

Използваната богата на калий летяща пепел се характеризира с ясно различим химичен профил - 18,79% K, 2,76% Mg, 1,21% P и 1,29% S. Поради това при оценката на нейното влияние най-информативни са измененията на K, Mg и P, докато поведението на Ca и S следва да се разглежда в контекста на предходната киселинна активация.

Най-ясният и напълно еднопосочен ефект от включването на пепелта е значителното увеличаване на съдържанието на K във всички изследвани системи. При серия C1 K нараства от 0,786-0,898% в киселинно активираните варианти до 3,20-3,68% след модификацията. При C2 стойностите се повишават от 0,525-0,833% до 2,73-3,26%, а при C3 - от 0,675-0,888% до 3,40-3,99%. Най-високата концентрация на K е установена при C3.2.2 - 3,99%. Така съдържанието на K след модификацията достига 2,73-3,99%, което представлява приблизително три- до шесткратно увеличение спрямо съответните киселинно активирани системи.

Наред с K се установява обща тенденция към увеличаване на Mg и P. При седем от осемте сравнявани двойки Mg нараства, а съдържанието на P се увеличава във всички варианти. При серия C3 измененията на P са по-ограничени поради сравнително високия първоначален P принос, свързан с участието на PT.

Таблица 4. Основни химични показатели на органоминералните системи след модификация с богата на калий летяща пепел

Проба	K, %	Mg, %	P, %	S, %
C1.1.2	3,20	0,857	0,463	4,33
C1.2.2	3,68	0,607	0,499	6,14
C1.3.2	3,48	0,976	0,499	1,96
C2.1.2	2,74	0,847	0,362	1,89
C2.2.2	2,73	0,800	0,362	2,38
C2.3.2	3,26	0,743	0,286	3,48
C3.1.2	3,40	1,04	0,897	9,61
C3.2.2	3,99	1,00	0,871	11,39

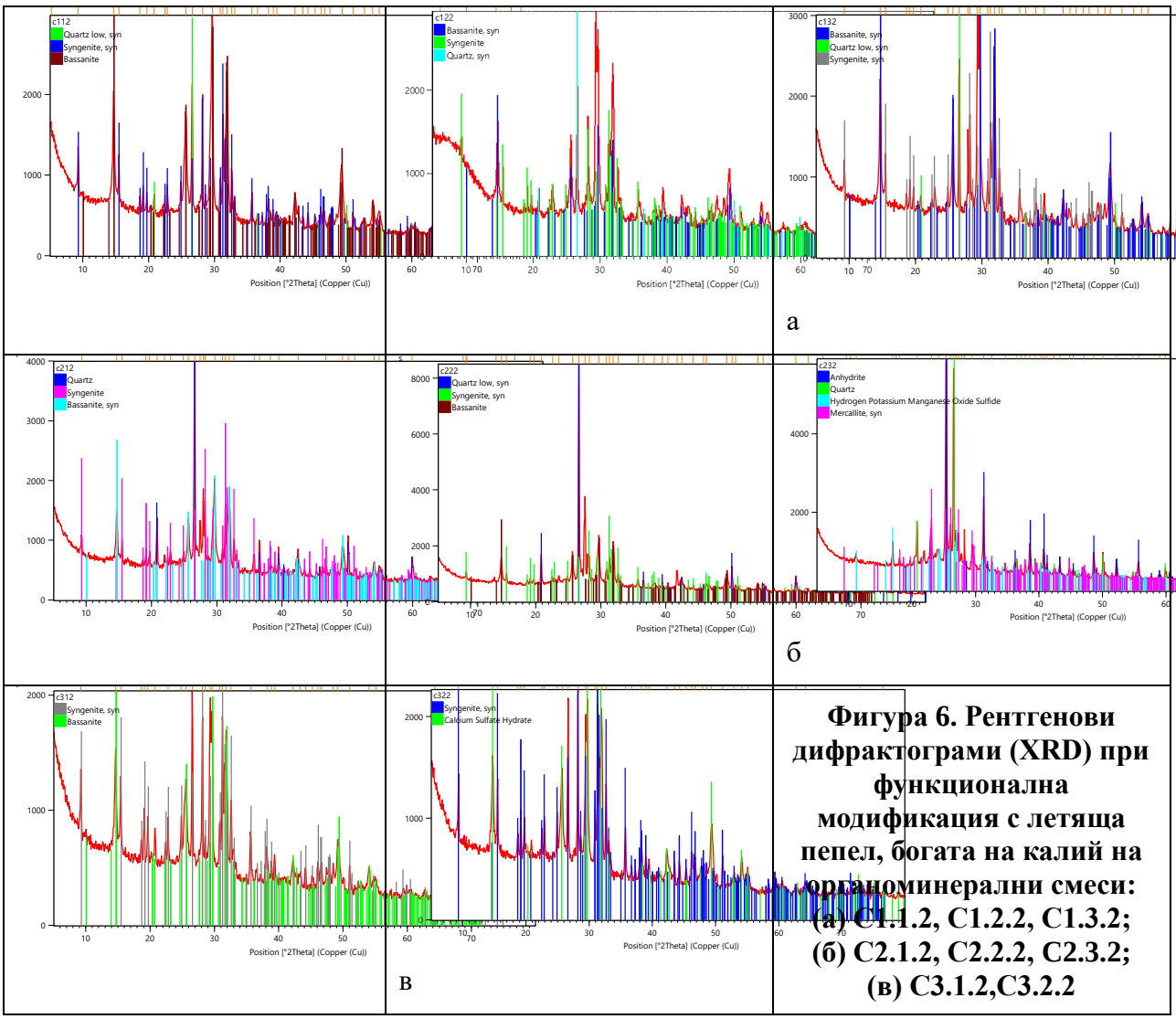
Таблицата е съставена по данните от Таблица 9 на дисертационния труд.

За разлика от K, Mg и P, изменението на Ca не следва единна закономерност. При някои системи съдържанието му остава близко до това на киселинно активирания вариант, докато при други намалява. Аналогично, при S не се наблюдава еднопосочна промяна. Това показва, че съдържанието на S продължава да се определя в значителна степен от процесите, протекли при киселинната активация, както и от конкретния фазов състав на матрицата.

CHNS анализът не установява систематично изменение на общото съдържание на C. След модификацията стойностите варират между 8,26 и 10,48%. При част от системите C слабо нараства, при други се понижава, а при трети практически се запазва. Следователно от тези данни не може да се направи заключение нито за стабилизиране, нито за разграждане на органичния въглерод вследствие на включването на богатата на калий пепел. Въглеродната компонента остава в същия концентрационен порядък като при предварително киселинно активираните системи.

Рентгенофазова характеристика

Рентгенофазовият анализ показва, че включването на богатата на калий летяща пепел е съпроводено със съществено изменение на кристалния фазов състав. Основната нова особеност е идентифицирането на калиево-калциев сулфатен хидрат - сингенит, $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, в седем от осемте изследвани варианта. Паралелно в значителна част от пробите се запазва и калциев сулфат хемихидрат - басанит, $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, докато кварцът остава различимо представен предимно в системите C1 и C2.



Фигура 6. Рентгенови дифрактограми (XRD) при функционална модификация с летяща пепел, богата на калий на органоминерални смеси: (а) С1.1.2, С1.2.2, С1.3.2; (б) С2.1.2, С2.2.2, С2.3.2; (в) С3.1.2,С3.2.2

В изходната РК чрез XRD са идентифицирани арканит K_2SO_4, силвин KCl, хидратиран калиев карбонат, гипс и калцит, като K_2SO_4 представлява 27,2% от идентифицираната кристална фракция. Сингенит не е идентифициран като характерна изходна фаза на пепелта. Следователно появата му в модифицираните системи не може да се обясни само с механичното внасяне на предварително съществуваща K-съдържаща фаза. Полученият резултат е съвместим с включване на внесения K в Ca-сулфатната матрица, формирана при предходната киселинна активация.

При серия С1 във всички три модифицирани варианта са установени басанит, сингенит и кварц. Основната минераложка промяна спрямо киселинно активираните системи е появата на сингенит при запазване на Ca-сулфатния компонент.

При С2 фазовият отговор е по-силно зависим от състава на матрицата. В С2.1.2 и С2.2.2 са идентифицирани кварц, сингенит и басанит, като силно изразеният кварцов компонент се запазва. При С2.2.2 появата на басанит и сингенит е особено показателна, тъй като общото съдържание на S не се увеличава спрямо киселинно активирания вариант. Това е съвместимо с преразпределение на вече наличния сулфат и включването му в по-добре организирани Ca- и K-Ca-сулфатни структури след въвеждането на K.

С2.3.2 се характеризира с различен фазов профил. В тази система сингенит и басанит не са идентифицирани, а са установени анхидрит $CaSO_4$, кварц, меркалит $KHSO_4$ и комплексна K-съдържаща сулфатна хидратна фаза. Следователно началното съотношение UT/SLP влияе върху конкретната форма, в която K, Ca и сулфатът се организират след модификацията.

При серия C3 фазовият ефект на PK е особено силно изразен. При C3.1.2 идентифицираната кристална фракция е представена от приблизително 52% сингенит и 48% басанит, а химичният анализ показва 3,40% K, 9,61% S и 11,17% Ca. При C3.2.2 сингенитът представлява **73%**, а $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ - 27% от идентифицираната кристална фракция. Същата проба съдържа 3,99% K и 11,39% S. Получените химични и XRD резултати са взаимно съгласувани и показват силно изразено участие на K в K-Ca-сулфатната фазова организация.

FTIR и микроструктурна характеристика

FTIR анализът показва, че след включването на богатата на калий летяща пепел сулфатният характер на предварително киселинно активираните органоминерални системи се запазва, но се проявява в изменен минераложки контекст. Интензивни S-O поглъщания се наблюдават приблизително в областта 1116-1132 cm^{-1}, съчетани с нискочестотни неорганични вибрации около 600 cm^{-1}. Тези спектрални характеристики са съвместими с наличието на хидратирани сулфатни структури.

При серия C3 S-O поглъщанията са в съответствие с високото съдържание на S и с доминирането на K-Ca- и Ca-сулфатни фази. При C3.1.2 идентифицираната кристална фракция е представена почти равномерно от сингенит и басанит, докато при C3.2.2 сингенитът представлява 73% от идентифицираната кристална фракция.

Наред със сулфатните изменения в FTIR спектрите се запазват O-H, C-H, карбонилни и силикатно-алумосиликатни спектрални компоненти. Това показва, че модификацията не заличава първоначалния многофазен органоминерален характер на системите.

SEM/EDS резултатите допълват тази интерпретация. При значителна част от системите след модификацията се наблюдава изменение на микроструктурната организация и развитие на удължени, пластинчати и табуларни минерални образувания. EDS показва локално съвместно присъствие на K, Ca, S и O, а XRD независимо идентифицира сингенит и басанит. Особено ясно това се проявява при C2.1.2, C2.2.2 и C3.1.2. При C2.3.2 различният анхидритно-K-хидрогенсулфатен фазов профил е съпроводен и с различна, по-блокова и гранулирана морфология.

В обобщение, модификацията с богата на калий летяща пепел има ясно различим и систематичен химичен ефект, изразен преди всичко чрез значително обогатяване на системите с K, както и чрез увеличение на Mg, P и B. Фазовият анализ показва, че ефектът не се ограничава до нарастване на общото съдържание на K, а е съпроводен с включването му в K-Ca-сулфатни структури, най-характерната от които е сингенитът. Конкретният фазов и микроструктурен отговор остава зависим от първоначалния минераложки състав на системата, а съдържанието на въглерод не показва еднопосочна промяна след модификацията.

3.5. Влияние на функционалната модификация с клиноптилолитов туф.

След оценката на ефекта от киселинната активация и модификацията с богата на калий летяща пепел е проследено влиянието на клиноптилолитовия туф върху състава и структурата на органоминералните системи. Вариантите C1.1.3, C1.2.3, C1.3.3, C2.1.3, C2.2.3, C2.3.3, C3.1.3 и C3.2.3 съдържат 10 wt.% H_2SO_4 и 7 wt.% клиноптилолитов туф, като останалата част се формира от съответните компоненти на изходната серия. Ефектът на зеолита е оценен чрез директно сравнение със съответните киселинно активирани варианти.

Най-последователната химична промяна след включването на клиноптилолитовия материал е увеличаването на съдържанието на Al във всички осем изследвани системи. При C1.1 Al нараства от 0,704 до 0,904%, при C1.2 - от 0,909 до 1,31%, а при C1.3 - от 0,873 до 1,21%. Аналогична тенденция се установява при C2: от 1,07 до 1,44%, от 1,10 до 1,21% и от 0,663 до 1,10%. При C3.1 стойността се увеличава от 0,835 до 1,11%, а при C3.2

- от 0,574 до 1,02%. Тази еднопосочна промяна е съгласувана с химичния профил на изходния Z, който съдържа 4,02% Al. Особено показателни са C2.3.3 и C3.2.3, при които съдържанието на Al се увеличава съответно с приблизително 66 и 78% спрямо киселинно активираните варианти.

За разлика от вариантите, модифицирани с богата на калий летяща пепел, при зеолитните системи не се наблюдава съществено и систематично увеличение на K. Това ясно разграничава химичния принос на двата функционални компонента.

Таблица 5. Основни химични показатели на органоминералните системи след модификация с клиноптилолитов туф

Проба	Al, %	K, %	Ca, %	S, %
C1.1.3	0,904	0,787	11,60	4,62
C1.2.3	1,31	0,913	13,68	2,52
C1.3.3	1,21	0,880	11,46	7,20
C2.1.3	1,44	0,913	8,64	1,89
C2.2.3	1,21	0,718	7,43	7,66
C2.3.3	1,10	0,702	5,51	2,72
C3.1.3	1,11	0,887	11,79	9,28
C3.2.3	1,02	0,726	9,12	10,06

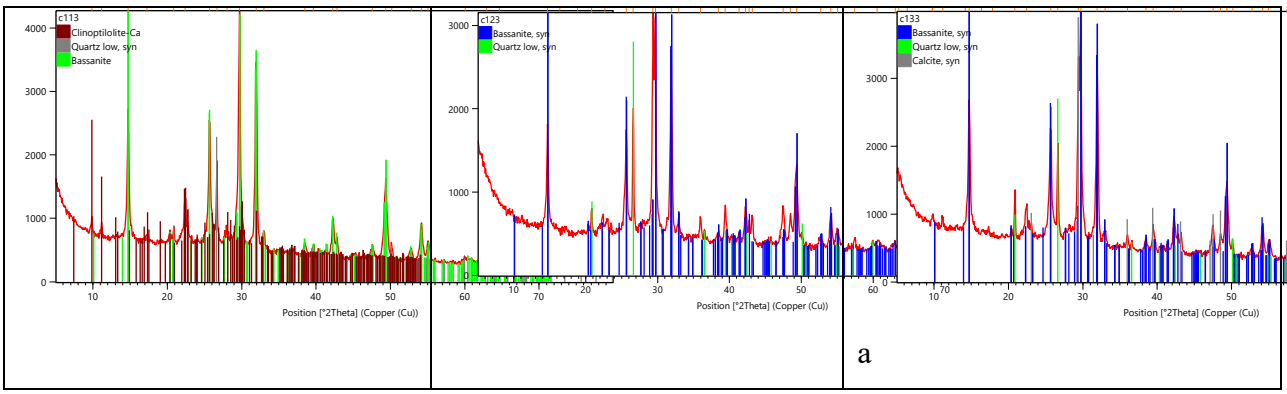
Таблицата е съставена по данните от Таблица 11 на дисертационния труд.

При повечето системи се наблюдава понижение на P, което е съвместимо с много ниското му съдържание в използвания клиноптилолитов туф. Съдържанието на S преимуществено намалява или се запазва близко до стойностите на киселинно активираните системи, което е очаквано предвид практически отсъстващия S в зеолитния материал.

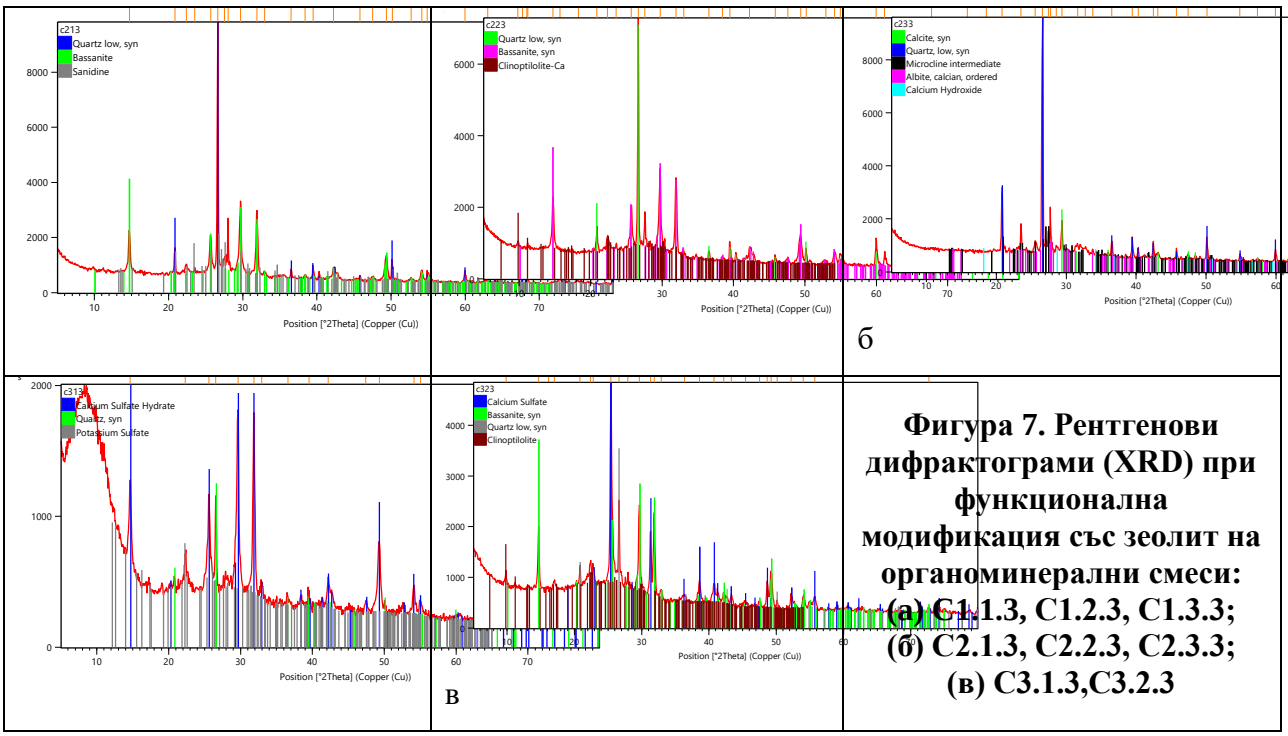
CHNS анализът не показва еднозначен ефект на клиноптилолитовия туф върху съдържанието на C. В C1.1 съдържанието на C намалява от 9,46 до 8,73%, докато при C1.2 и C1.3 се увеличава съответно до 10,76 и 9,65%. При C2 и трите варианта показват умерено понижение, а при C3 стойностите намаляват до 9,41 и 9,50%. Следователно наличните данни не дават основание да се формулира еднопосочен ефект на зеолитната модификация върху въглеродната компонента.

Рентгенофазова характеристика

Рентгенофазовият анализ показва, че включването на клиноптилолитов туф води до увеличаване на алумосиликатния принос в предварително киселинно активираните органоминерални системи, като при част от пробите клиноптилолитът се запазва като директно идентифицируема кристална фаза.



а



Фигура 7. Рентгенови дифрактограми (XRD) при функционална модификация със зеолит на органоминерални смеси: (а) С1.1.3, С1.2.3, С1.3.3; (б) С2.1.3, С2.2.3, С2.3.3; (в) С3.1.3,С3.2.3

При С1.1.3 са идентифицирани басанит, кварц и Са-съдържащ клиноптилолит. Полуколичествената обработка показва 61% басанит, 32% клиноптилолит-Са и 7% кварц от идентифицираната кристална фракция. Този резултат показва съвместно присъствие на предварително формираната Са-сулфатна компонента и внесения клиноптилолит. Басанитът остава доминираща кристална фаза, но клиноптилолитът се идентифицира директно и със значимо относително участие.

При С1.2.3 са идентифицирани басанит и кварц, а при С1.3.3 - басанит, кварц и калцит. Следователно зеолитната модификация не води до единен фазов резултат дори в рамките на една серия.

При С2.1.3 са идентифицирани кварц, басанит и санидин, като кварцовата компонента остава силно изразена. При С2.2.3 са установени 38% кварц, 47% басанит и 15% клиноптилолит-Са от идентифицираната кристална фракция. Тази проба е показателна, тъй като едновременно се идентифицират кварцова, Са-сулфатна и клиноптилолитова фаза. Химичният анализ при същата система показва S = 7,66%, което е съгласувано със значимото участие на басанита.

С2.3.3 показва съществено различен фазов профил. При тази проба са идентифицирани калцит, кварц, микроклин, калциев албит и $Ca(OH)_2$, без отделно установена Са-сулфатна кристална фаза. В същото време съдържанието на Al се увеличава от 0,663 до 1,10%, което е съвместимо с по-силно представяне на алумосиликатната компонента след включването на зеолитния материал.

При С3.1.3 фазовият профил е доминиран от Са-сулфатния компонент. Идентифицирани са $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, кварц и допълнителна K-съдържаща сулфатна фаза. При С3.2.3 фазовият състав включва 46% $CaSO_4$, 35% басанит, 11% кварц и 8% клиноптилолит от идентифицираната кристална фракция. Тази система показва, че клиноптилолитът може да остане кристалографски различим и при доминиращо присъствие на Са-сулфатни фази.

В сравнителен аспект зеолитната модификация има различен характер от модификацията с богата на калий летяща пепел. При РК се установява систематична поява на K-Ca-сулфатна фаза, преди всичко сингенит. При вариантите с клиноптилолит не се наблюдава единна новообразувана фаза. Вместо това се установява съвместно присъствие на различни алумосиликатни, сулфатни, кварцови и в отделни случаи

карбонатни компоненти. Клиноптилолитът е директно идентифициран при C1.1.3, C2.2.3 и C3.2.3.

FTIR и микроструктурна характеристика

FTIR анализът показва, че зеолитната модификация запазва основния сулфатен и хидратиран характер на предварително киселинно активираните системи и едновременно увеличава относителния принос на силикатни и алумосиликатни структурни единици.

Интензивните S-O поглъщания приблизително около 1120-1130 cm^{-1} и нискочестотните вибрации около 600 cm^{-1} са в съответствие с Ca-сулфатните фази, идентифицирани чрез XRD в значителна част от вариантите. Наред с тях областите приблизително 1100-1000, 800-700 и 470-450 cm^{-1} показват принос на Si-O-Si и Si-O-Al структурни единици. Този алумосиликатен принос е подкрепен от систематичното увеличаване на Al при ICP-OES и от директното идентифициране на клиноптилолит при C1.1.3, C2.2.3 и C3.2.3.

В спектрите се запазват и области, свързани с алифатни C-H групи и карбонилно/карбоксилатни структурни единици. Това показва, че след киселинната активация и последващата зеолитна модификация органичната компонента остава спектроскопски различима. CHNS анализът също показва, че съдържанието на C остава в диапазона 8,73-10,76%.

SEM/EDS анализът показва, че включването на клиноптилолитов туф е съпроводено с изменение на микроструктурната организация и с увеличаване на локалния силикатно-алумосиликатен принос. При серия C1 се наблюдава увеличено локално участие на Si при едновременно запазване на Ca- и S-съдържащата минерална компонента. При C2 морфологичният отговор е силно зависим от конкретната матрица, докато при C3 се наблюдава съвместно присъствие на едри табуларни частици и по-фина агрегирана фракция.

Особено показателна е C2.2.3, при която ICP-OES показва увеличение на Al, XRD директно идентифицира клиноптилолит и басанит, а SEM показва сложна многофазна минерална морфология. Това е една от най-добре подкрепените системи за включване на зеолитния компонент във вече сулфатно модифицирана матрица.

В обобщение, модификацията с клиноптилолитов туф се характеризира с увеличаване на алумосиликатния принос, най-ясно проследим чрез систематичното нарастване на Al. Основният Ca-сулфатен профил, формиран при предходната киселинна активация, се запазва в значителна част от системите. Клиноптилолитът не формира единен нов фазов продукт във всички смеси, а се включва в многофазната органоминерална матрица по начин, зависим от първоначалния състав и от фазовото състояние, формирано при киселинната активация. Наличните резултати показват структурно участие на алумосиликатния компонент, но не дават основание за количествено доказване на сорбция или имобилизация на конкретни елементи.

3.6. Кумулативно влияние на модификациите с богата на калий летяща пепел и клиноптилолитов туф.

В заключителния етап на модификация е оценено съвместното влияние на богатата на калий летяща пепел и клиноптилолитовия туф върху предварително киселинно активираните органоминерални системи. Пробите C1.1.4, C1.2.4, C1.3.4, C2.1.4, C2.2.4, C2.3.4, C3.1.4 и C3.2.4 съдържат едновременно двата функционални модификатора - 4 wt.% богата на калий летяща пепел и 3 wt.% зеолит, при запазване на 10 wt.% H_2SO_4.

При интерпретацията терминът „кумулативно влияние“ се използва за обозначаване на съвместното наслагване на химичните ефекти на двата модифициращи компонента. Наличните резултати не са достатъчни за доказване на синергичен ефект в строг смисъл, т.е. взаимодействие, надхвърлящо сумата от индивидуалните ефекти на всеки модификатор. Поради това комбинирано модифицираните проби са сравнени както

със съответните киселинно активирани смеси, така и със системите, модифицирани поотделно с богата на калий летяща пепел или клиноптилолитов туф.

ICP-OES резултатите показват, че комбинираната модификация формира химичен профил, който съдържа характерни белези и на двата функционални компонента. Най-ясно това се проявява чрез едновременното увеличаване на K, свързано с приноса на богатата на калий летяща пепел, и повишаването на Al, свързано с алумосиликатната компонента на зеолита.

Съдържанието на K в комбинирано модифицираните смеси е в диапазона 1,84-2,73% и при всички системи е значително по-високо спрямо съответните киселинно активирани смеси. При серия C1 K достига 2,15-2,25%, при C2 - 1,84-1,88%, а при C3 - 2,47-2,73%. В същото време тези концентрации са по-ниски от стойностите при системите, модифицирани само със 7 wt.% богата на калий пепел, което съответства на по-ниския ѝ дял от 4 wt.% при комбинираната модификация.

Съдържанието на Al при комбинираните системи е между 0,768 и 1,24%. При всички осем смеси то е по-високо от съответните стойности при системите, модифицирани само с богата на калий летяща пепел. Например при C1.2 Al се увеличава от 0,821% до 1,24%, при C2.3 - от 0,741% до 1,03%, а при C3.2 - от 0,517% до 0,768%. Тази последователна промяна представлява химичен белег за допълнителния алумосиликатен принос на зеолита.

Таблица 6. Основни химични и CHNS показатели на органоминералните системи при кумулативно влияние на модификациите

Проба	K, %	Al, %	Ca, %	P, %	S, %	C, %
C1.1.4	2,15	0,818	12,30	0,390	4,14	11,27
C1.2.4	2,25	1,24	13,34	0,392	2,08	10,45
C1.3.4	2,23	1,02	14,88	0,402	1,59	9,17
C2.1.4	1,88	1,18	8,46	0,253	1,91	8,57
C2.2.4	1,84	1,01	8,04	0,256	2,14	9,04
C2.3.4	1,88	1,03	5,91	0,220	2,51	9,61
C3.1.4	2,47	0,907	11,85	0,841	0,32	10,23
C3.2.4	2,73	0,768	9,40	0,788	11,29	11,95

Таблицата е съставена по данните от Таблици 13 и 14 на дисертационния труд.

Съдържанието на Mg в комбинирано модифицираните системи е 0,587-0,936% и при всички проби е по-високо от съответните стойности след киселинната активация. Аналогична тенденция се установява и при P, като комбинираните проби съдържат 0,220-0,841% P. Тези изменения са съвместими с химичния принос на богатата на калий летяща пепел. Следователно K, Mg и в известна степен P отразяват преимуществено приноса на PK, докато Al остава най-ясният химичен маркер за зеолитната компонента.

За Ca и S не се установява единна еднопосочна зависимост. При серия C1 Ca е 12,30-14,88%, при C2 - 5,91-8,46%, а при C3 - 9,40-11,85%. Съдържанието на S варира значително между отделните системи. При C1 стойностите намаляват от 4,14 до 1,59%, при C2 са в сравнително тесен диапазон 1,91-2,51%, а при C3 се установява силно различаващо се поведение - 0,32% за C3.1.4 и 11,29% за C3.2.4.

Стойността S = 0,32% при C3.1.4 е значително по-ниска спрямо C3.1.1 след киселинната активация - 9,90%, C3.1.2 след модификация с богата на калий пепел - 9,61%, и C3.1.3 след модификация със зеолит - 9,28%. В дисертационния труд е отбелязано, че това понижение не може да бъде обяснено единствено с промяна в масовите съотношения и резултатът следва да се съпостави с XRD, FTIR и EDS преди формулиране на механистично заключение.

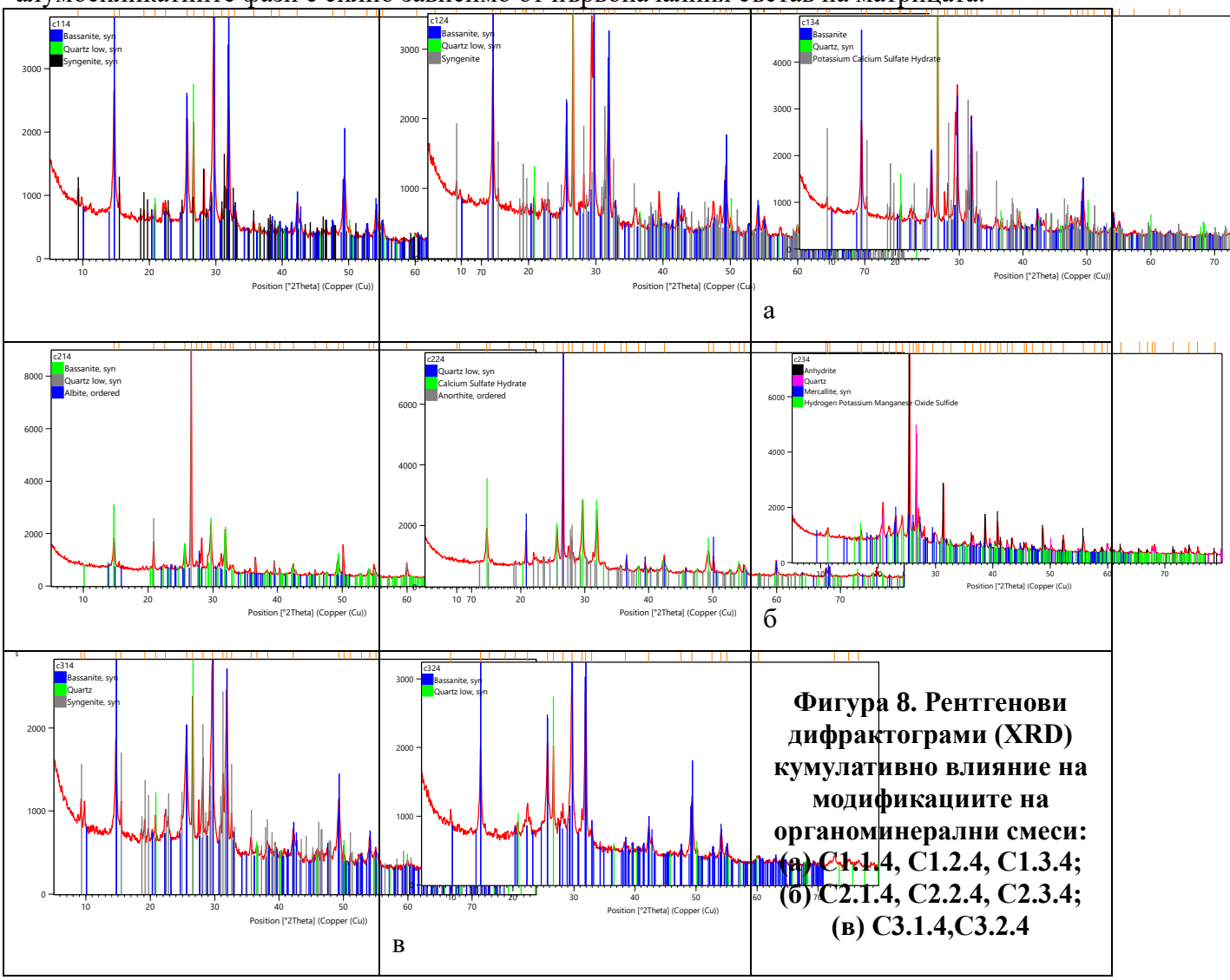
CHNS анализът показва, че съдържанието на C след комбинираната модификация остава сравнително високо - между 8,57 и 11,95%, но не се наблюдава еднопосочна

промяна спрямо киселинно активираните или самостоятелно модифицираните системи. При С1 стойностите са 11,27, 10,45 и 9,17%; при С2 - 8,57, 9,04 и 9,61%; а при С3 - 10,23 и 11,95%. Следователно съвместното добавяне на двата функционални компонента не води до систематично увеличаване или намаляване на общото съдържание на С. Получените резултати не дават основание да се твърди, че комбинираната модификация сама по себе си стабилизира органичния въглерод, а показват, че въглерод-съдържащата компонента остава значимо представена след последователното третиране.

В обобщение, химичният профил на комбинираните смеси представлява наслагване на характерните елементни приноси на двата модификатора. K е по-висок при всички комбинирани системи спрямо вариантите, модифицирани само със зеолит, а Al е по-висок при всички комбинирани системи спрямо вариантите, модифицирани само с богата на калий летяща пепел. Това представлява най-ясното химично доказателство за едновременното участие на двата функционални компонента.

Рентгенофазова характеристика

Рентгенофазовият анализ показва, че едновременното въвеждане на 4 wt.% богата на калий летяща пепел и 3 wt.% зеолит не води до формиране на единен фазов модел за всички органоминерални системи. Запазва се основният сулфатен отпечатък, формиран при киселинната активация, но конкретното участие на K-съдържащите и алумосиликатните фази е силно зависимо от първоначалния състав на матрицата.



Фигура 8. Рентгенови дифрактограми (XRD) кумулативно влияние на модификациите на органоминерални смеси: (а) C1.1.4, C1.2.4, C1.3.4; (б) C2.1.4, C2.2.4, C2.3.4; (в) C3.1.4,C3.2.4

При серия C1 фазовото поведение е най-последователно. При C1.1.4 са идентифицирани 74% басанит, 10% кварц и 16% сингенит от идентифицираната кристална фракция. При C1.2.4 съответните стойности са 51% басанит, 17% кварц и 32% сингенит, а при C1.3.4 - приблизително 37% басанит, 21% кварц и 43% сингенит. Следователно при всички три системи се запазва Ca-сулфатната матрица и едновременно с това K участва в K-Ca-сулфатната фаза сингенит.

При серия C2 фазовият отговор е значително по-разнообразен. При C2.1.4 са идентифицирани кварц, басанит и албит, съответно приблизително 55, 40 и 6% от идентифицираната кристална фракция. При C2.2.4 се установяват 40% кварц, 21% Ca-сулфатен хидрат и 39% анортит. След комбинираната модификация нито сингенитът, нито клиноптилолитът се идентифицират като отделни фази в тази система, а се проявява значимо участие на Ca-Al-Si фазата анортит.

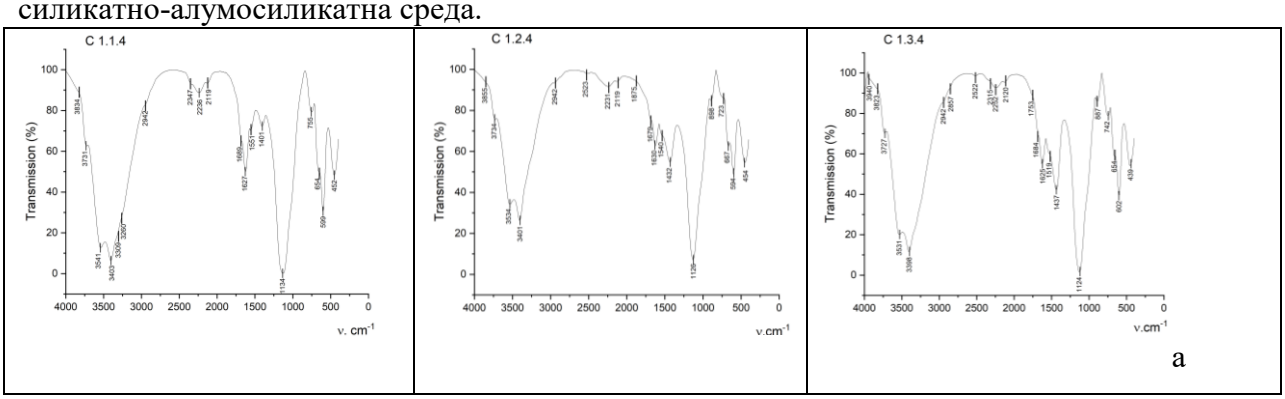
При C2.3.4 е установен различен фазов модел - 56% анхидрит, 19% кварц, 17% меркалит ($KHSO_4$) и 8% допълнителна K-съдържаща сулфатна хидратна фаза според използваното фазово съпоставяне. Този профил следва основния минераложки тип, установен и при C2.3.2 след модификацията само с богата на калий летяща пепел.

При C3.1.4 са идентифицирани басанит, кварц и сингенит, съответно 54, 16 и 30% от идентифицираната кристална фракция. При C3.2.4 кристалната фракция е доминирана от 87% басанит и 13% кварц, което съответства на високото съдържание на S от 11,29%.
Сравнителният анализ показва, че комбинираната модификация не може да бъде представена като проста сума на фазовите ефекти на двата модификатора. При C1 K-Ca-сулфатната организация се запазва в присъствието на зеолит. При C2 фазовият отговор е по-силно матрично зависим, като се проявяват различни алумосиликатни и сулфатни компоненти. При C3.1.4 се запазва сингенитно-басанитният профил, докато при C3.2.4 доминира Ca-сулфатният компонент.

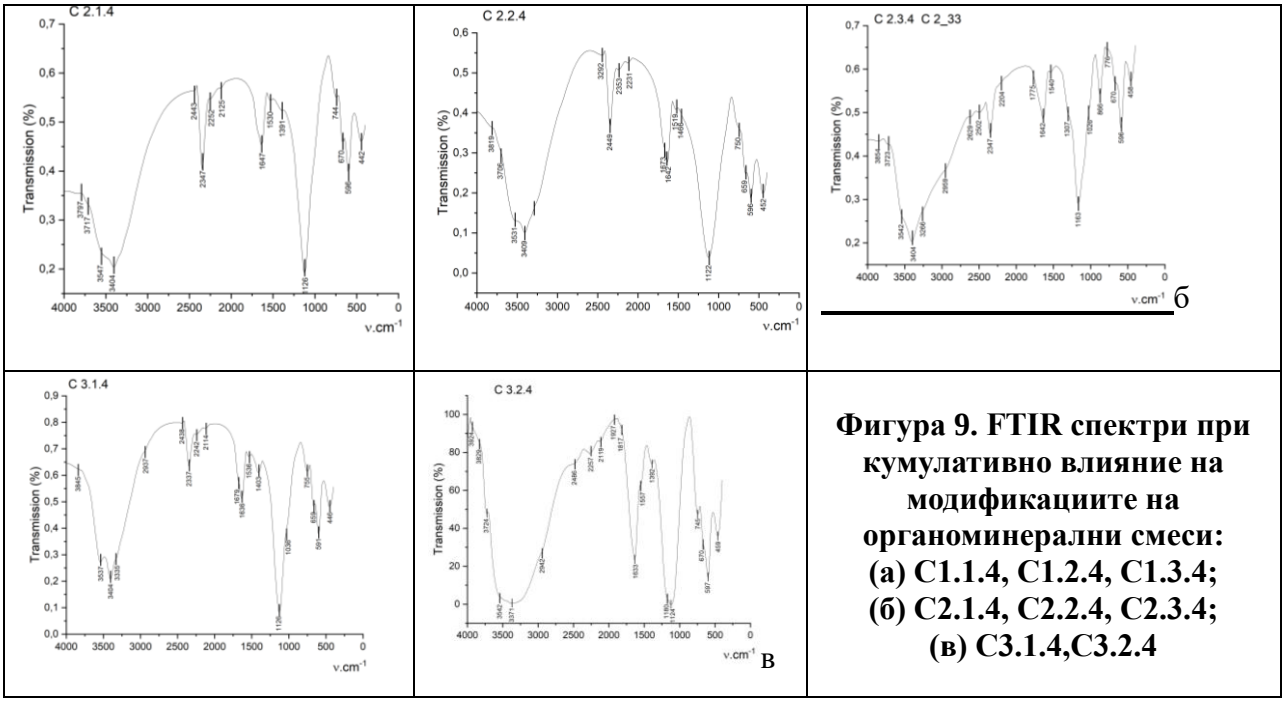
Клиноптилолитът не е идентифициран като отделна кристална фаза в нито една от комбинирано модифицираните системи, въпреки че химичният анализ показва систематичен Al принос от зеолита. Това е свързано поне отчасти с по-ниското му съдържание от 3 wt.% и с доминирането или припокриването на други кристални компоненти. Отсъствието на отделна клиноптилолитова идентификация не доказва разрушаване на зеолитната структура.

FTIR и микроструктурна характеристика

FTIR анализът показва, че съвместното въвеждане на богатата на калий летяща пепел и зеолита запазва основния спектрален отпечатък на предварително киселинно активираните органоминерални системи, като го развива в по-сложна сулфатно-силикатно-алумосиликатна среда.



а



Фигура 9. FTIR спектри при кумулативно влияние на модификациите на органоминерални смеси: (а) C1.1.4, C1.2.4, C1.3.4; (б) C2.1.4, C2.2.4, C2.3.4; (в) C3.1.4,C3.2.4

В спектрите се запазват широки O-H поглъщания приблизително в областта 3540-3400 cm^{-1}, свързани с повърхностни хидроксилни групи, адсорбирана и структурно свързана вода. В областта 2950-2850 cm^{-1} се наблюдават C-H валентни трептения, характерни за алифатни -CH_2- и -CH_3 групи. Тяхното запазване показва, че органичните структурни фрагменти остават спектроскопски различими и след последователната модификация, което е съгласувано с CHNS резултатите за съдържание на C между 8,57 и 11,95%.

Основна характеристика остава силно изразената област на S-O валентните трептения приблизително между 1120 и 1160 cm^{-1}. При C1 основните ивици са около 1134 cm^{-1} за C1.1.4, 1126 cm^{-1} за C1.2.4 и 1124 cm^{-1} за C1.3.4. XRD едновременно идентифицира басанит, сингенит и кварц във всички три системи, поради което FTIR и XRD взаимно подкрепят наличието на изразена Ca- и K-Ca-сулфатна компонента.

Влиянието на зеолита се проявява чрез силикатно-алумосиликатния спектрален принос. Особено информативни са областите приблизително 1100-1000, 800-700 и 470-450 cm^{-1}, в които участват Si-O-Si, Si-O-Al и решетъчни метал-O трептения. Кумулативното влияние се проявява чрез едновременното присъствие на сулфатна компонента и алумосиликатни структурни единици, чийто относителен принос е подкрепен и от увеличеното съдържание на Al в химичния анализ.

При C3.1.4 FTIR показва ясно запазен сулфатен спектрален принос, което е в съответствие с XRD идентификацията на басанит и сингенит. В дисертацията тази съгласуваност между двата структурни метода е посочена като допълнителен аргумент за необходимостта от проверка на аналитичната стойност S = 0,32%.

SEM/EDS анализът показва ясно изразена, но матрично зависима микроструктурна реорганизация. В анализираните полета се наблюдават пластинчати, ламеларни и удължени кристаломорфни образувания заедно с по-фино агрегирана фракция. EDS при всички системи показва едновременно локално участие на елементи, характерни за сулфатната и силикатно-алумосиликатната компонента.

При серия C1 се установява най-последователното съчетаване на морфологичните, локалните елементни и фазовите резултати - пластинчато-удължена минерална морфология, K-Ca-S-O локален профил и независимо XRD идентифициране на сингенит и басанит. При C2 микроструктурният отговор е по-силно зависим от състава на конкретната матрица, а при C3 се запазва съвместното участие на сулфатни и силикатно-алумосиликатни компоненти.

В обобщение, кумулативното влияние на богатата на калий летяща пепел и клиноптилолитовия туф се изразява в съвместно проявление на характерните химични ефекти на двата функционални компонента. K отразява преимуществено приноса на богатата на калий пепел, а Al - алумосиликатния принос на зеолита. Фазовата и микроструктурната организация остава силно зависима от първоначалния състав на системата. Комбинираната модификация запазва сулфатния характер на предварително киселинно активираните смеси и едновременно увеличава структурната сложност на силикатно-алумосиликатната компонента. Наличните резултати показват кумулативно, но не доказано синергично влияние на двата модификатора.

3.7. Функционален и въглероден потенциал на разработените органоминерални системи

Оценката на разработените органоминерални системи като потенциални почвени подобрители изисква разграничаване между общото съдържание на даден елемент в материала и неговата реална достъпност след внасяне в почвата. Проведените ICP-OES и CHNS анализи позволяват да се характеризира общият химичен ресурс на системите по отношение на Ca, K, P, Mg, N и S, без да се приема, че измереното им общо количество е директно достъпно за растенията.

Трите серии се характеризират с различен макроелементен и минераложки профил. При крайните комбинирано модифицирани системи серия C1 запазва значително съдържание на Ca - 12,30-14,88%, като едновременно с това K достига 2,15-2,25%, Mg - 0,703-0,802%, а P - 0,390-0,402%. Този състав позволява серия C1 да бъде разглеждана като материал с комбиниран Ca-K-Mg-P химичен ресурс. Особено съществено е увеличението на K вследствие на включването на богатата на калий летяща пепел.

Серия C2 има различен химичен и минераложки профил. Крайните комбинирано модифицирани системи съдържат 5,91-8,46% Ca, 1,84-1,88% K, 0,587-0,694% Mg и 0,220-0,256% P. По-ниските концентрации на Ca и P спрямо C1 и C3 съответстват на различния характер на използваната SLP. Структурните анализи показват по-силно изразен кварцово-алумосиликатен характер, поради което C2 представлява органоминерална система, в която хранителните елементи са включени в по-силно минерално доминирана матрица.

Най-различен е химичният профил на серия C3, тъй като освен UT и LP в първоначалния състав е включен и стабилизиран птичи тор. C3.1.4 и C3.2.4 съдържат съответно 11,85 и 9,40% Ca, 2,47 и 2,73% K, 0,936 и 0,825% Mg и 0,841 и 0,788% P. В сравнителен план комбинирано модифицираните C3 системи съчетават значимо съдържание на Ca с по-високи K, Mg и особено P спрямо крайните системи от C1 и C2.

CHNS анализът допълва тази оценка. При C3.1.4 и C3.2.4 съдържанието на N е съответно 0,31 и 0,36%, а C - 10,23 и 11,95%. Следователно C3 запазва едновременно минерален макроелементен и органичен компонент. При C3.1.4 е измерено pH 6,75, което определя тази система като подходящ кандидат за последващо изпитване върху слабо кисели почви с недостатъчно съдържание на P и K, при които целта е едновременно внасяне на минерален и органичен ресурс без силна промяна на почвената реакция.

Потенциалът на разработените системи за почвено приложение се определя не само от общото съдържание на отделните елементи, но и от минералната форма, в която те са включени. XRD резултатите показват, че обработката не води до просто смесване на изходните компоненти, а до формиране на минерална организация, включваща Ca-сулфатни фази, K-Ca-сулфатни фази, алумосиликати и при част от системите клиноптилолит.

Особено ясно това се наблюдава при Ca. Изходните LP и PT са силно карбонатни материали, докато след обработката с H_2SO_4 значителна част от Ca преминава в сулфатни форми - предимно басанит и при отделни състави анхидрит. Калцитът и Ca-сулфатите не изпълняват еднаква потенциална функция. Карбонатният Ca има потенциал да участва в

неутрализирането на почвената киселинност, докато $CaSO_4$ доставя Ca^{2+} и сулфатна S, без да действа като класически варуващ материал.

Особен интерес представлява установената K-Ca-сулфатна организация. В редица крайни материали, особено при серия C1 и C3.1.4, е идентифициран сингенит, $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Това показва, че поне част от K е включена в минерална фаза, която при разтваряне потенциално може да освобождава K^+, Ca^{2+} и SO_4^{2-}. Сингенитът не следва предварително да се определя като „бавно освобождаващ се тор“, но може да се разглежда като минерална форма с потенциал за такова поведение, което трябва да бъде проверено експериментално.

Зеолитната компонента има различна потенциална функция. Използваният зеолит е идентифициран като клиноптилолит, а при част от модифицираните проби структурата му остава XRD-различима. Ако зеолитната структура в разработените системи запазва достатъчен катионообменен капацитет, тя може потенциално да участва в задържането и обмена на NH_4^+ и K^+. Този механизъм представлява възможност за последващо изследване, но не е доказан с наличните резултати.

На настоящия етап направленията за потенциално почвено приложение се разглеждат като обосновани хипотези за последващо агрохимично и вегетационно изпитване, а не като окончателни препоръки за полско приложение.

Таблица 7. Потенциално приложение и функции на разработените органоминерални системи

Система	Най-логични почви за изпитване	Потенциална функция	Подходящи култури за първоначални опити
C1	Кисели до слабо кисели почви, бедни на Ca и с недостатъчен K/Mg; само след определяне на неутрализиращата способност	Ca ресурс, възможно буфериране/варуване, K-Mg-P и S принос	Люцерна и детелини след доказано достигане на pH 6,5-7,0; пасищни треви; ечемик; други култури, чувствителни към Ca-дефицит
C2 - кисели варианти	Неутрални до умерено алкални почви; не са първи избор за силно кисели почви	K-Mg-S ресурс без силно допълнително алкализиране; минерална матрица	Картофи, овес и тревни култури като кандидати за опити при подходящо почвено pH
C2 - алкални варианти	Слабо кисели почви	Минерален подобрител с Ca и K ресурс	Зърнени и фуражни култури
C3.1.4	Слабо кисели до неутрални почви с ниско или средно снабдяване с P и K	Най-балансиран Ca-K-P-Mg ресурс, плюс N/C компонент	Царевица, пшеница, слънчоглед, фуражни треви; люцерна/детелини
C3.2.4	Само след проверка на EC и разтворимите соли	Висок K-P-Mg ресурс и потенциално много висок S ресурс	Първоначално по-толерантни зърнени култури при контролирани съдови опити

Таблицата е адаптирана от Таблица 15 на дисертационния труд.

Въглероден потенциал и значение за въглеродното земеделие

Значението на разработените органоминерални системи от гледна точка на въглерода не се изчерпва с установяването на определено съдържание на C в крайните материали. По-съществения въпрос е каква част от внесения с тях въглерод би могла да се запази в почвата, в каква форма би се включила в почвеното органично вещество и дали

минералната компонента на системите може да ограничи бързото му връщане в атмосферата като CO_2.

Въвеждането на въглерод-съдържащ материал в почвата представлява въглероден вход, но не е автоматично равнозначно на секвестрация. Част от внесения органичен С може да бъде минерализирана до CO_2, друга част да остане като слабо преобразувано органично вещество, а трета част да премине в по-устойчиви форми чрез взаимодействие с минералната почвена матрица.

За настоящите материали е важно разграничаването между частично органичен въглерод (POC) и минерално асоцииран органичен въглерод (MAOC). UT, а при C3 и PT, осигуряват потенциален органичен въглероден вход, докато минералните компоненти осигуряват повърхности и катиони, върху които част от продуктите на разграждането потенциално могат да бъдат задържани. Функционалната концепция на системите по този начин съчетава внасяне на въглерод и създаване на минерална среда за неговата последваща трансформация и задържане.

Крайните комбинирано модифицирани системи съдържат 8,57-11,95% общ С. Тези стойности показват, че материалите могат да внесат значим въглероден ресурс, но не определят какъв дял от него ще остане в почвата в дългосрочен период.

Една от особеностите на разработените системи е едновременното наличие на органична компонента и минерална матрица, включваща Ca-съдържащи и алумосиликатни компоненти. Минерално асоцииранят органичен въглерод може да се формира чрез адсорбция върху минерални повърхности, електростатични взаимодействия, лиганден обмен, катионно мостово свързване, съутаяване и физично ограничаване на органичната материя в минерални микрообласти.

Особено значение може да има високото участие на Ca. Ca^{2+} може потенциално да участва като мост между отрицателно заредени функционални групи на органичните молекули и минералните повърхности, както и да подпомага флокулирането и агрегирането на минералните частици. Този механизъм е особено релевантен за C1 и C3, при които значителният Ca ресурс съществува едновременно с въглерод-съдържащата компонента.

Втора предпоставка е наличието на алумосиликатна минерална матрица, особено силно представена при C2 и допълнително въведена чрез клиноптилолита. Минералните повърхности представляват потенциални места за взаимодействие с разтворени и микробно преобразувани органични съединения. Наличието на алумосиликати само по себе си обаче не е доказателство за стабилизиране на въглерода.

При C3 допълнителна особеност е участието на птичи тор. Комбинацията между органичен C, N и P може да подпомогне микробното използване на субстрата, докато минералната компонента потенциално може да служи като среда за задържане на част от образуваните микробни продукти. За C3 е формулирана хипотеза за двустепенен въглероден механизъм - микробна трансформация на органичния въглерод, последвана от минерална асоциация на част от микробно преобразувания въглерод.

Настоящите резултати показват, че въглеродната компонента се запазва в крайните органоминерални системи и съществува съвместно с потенциално функционална минерална матрица, но не позволяват количествено определяне на въглеродна секвестрация. Органичната компонента на UT и PT осигурява субстрат, който може да участва в изграждането на почвеното органично вещество, а минералните компоненти създават възможност част от този въглерод или продуктите от неговата микробна трансформация да бъдат задържани чрез органоминерални асоциации.

По този начин в разработените системи се съчетават източник на въглерод и потенциална минерална среда за неговото задържане, което ги определя като релевантни за последващо експериментално изследване в контекста на въглеродното земеделие.

3.8. Екологична приложимост и ограничителна роля на потенциално токсичните елементи

Оценката на разработените органоминерални системи за почвено приложение не се основава единствено на наличието на хранителни елементи и органичен въглерод. Съществен критерий за тяхната практическа приложимост е съдържанието на потенциално токсични елементи, които при определени условия могат да доведат до натрупване в почвата, повишена подвижност, фитотоксичност или пренос към хранителната верига.

В настоящите системи особено значение имат As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn. Оценката следва да отчита не само общото съдържание на съответния елемент, но и неговата химична форма, pH на почвата, свойствата на минералната матрица и приложената доза. Cu, Ni и Zn имат биологична функция при ниски концентрации, но при повишено съдържание също могат да се превърнат в агрохимичен и токсикологичен ограничител.
Като сравнителен нормативен ориентир в дисертационния труд са използвани максимално допустимите концентрации за утайки, предназначени за употреба в земеделието. Това сравнение е приложено поради участието на UT в разработените системи. Следва да се подчертае, че крайните C1-C3 системи са органоминерални материали и не следва автоматично да се разглеждат като юридически класифицирани утайки. Поради това сравнението представлява екологичен и предпазен ориентир, а не доказателство за нормативно съответствие на бъдещ продукт.

Таблица 8. Сравнение на съдържанието на потенциално токсични елементи в крайните комбинирани системи с използваните нормативни ориентири

Елемент	Диапазон в крайните системи, mg/kg	Максимална измерена стойност, mg/kg	МДК за утайки, mg/kg	Превишение
As	3-5	5	25	Не
Cd	0,63-1,00	1,00	30	Не
Cr	16-84	84, C2.2.4	500	Не
Cu	51-292	292, C2.3.4	1600	Не
Ni	13-105	105, C2.2.4	350	Не
Pb	11-23	23	800	Не
Zn	113-213	213, C2.3.4	3000	Не
Hg	няма аналитични данни	-	16	Не може да се оцени

Таблицата е адаптирана от Таблица 16 на дисертационния труд.

Съпоставянето показва, че за нито един от аналитично определените елементи в крайните комбинирани системи не се установява превишаване на използваните максимално допустими концентрации за утайки, предназначени за земеделска употреба. Максималната концентрация на As е 5 mg/kg, на Cd - 1,00 mg/kg, на Cr - 84 mg/kg, на Cu - 292 mg/kg, на Ni - 105 mg/kg, на Pb - 23 mg/kg и на Zn - 213 mg/kg. За Hg липсват аналитични данни, поради което за този елемент не може да бъде направена оценка.

Този резултат е положителен по отношение на потенциалната екологична приложимост на материалите, но сам по себе си не е достатъчен за заключение относно безопасността при реално почвено приложение. Концентрацията на даден елемент в чистия органоминерален материал не може директно да се интерпретира като концентрация в почвата след неговото внасяне. Реалното изменение зависи от началното съдържание на елемента в почвата, приложената доза, дълбочината на смесване и обемната плътност на почвения слой.

При сравнителна оценка спрямо стойностите, приложими към самата почва, по-отчетливо се разграничават два материала от серия C2. C2.2.4 съдържа 104 mg/kg Cu и 105

mg/kg Ni, като тези концентрации могат да имат ограничително значение при приложение върху кисели почви. C2.3.4 съдържа 292 mg/kg Cu, 85 mg/kg Ni и 213 mg/kg Zn, поради което при тази система Cu, Ni и Zn следва да бъдат взети предвид при определяне на допустимата норма на приложение.

Тези стойности не означават, че внасянето на C2.2.4 или C2.3.4 автоматично ще доведе до замърсяване на почвата. Реалното увеличение на концентрациите зависи от началното метално натоварване, приложеното количество материал, дълбочината на смесване и почвените характеристики. Следователно при бъдещо практическо приложение е необходимо предварително охарактеризиране на приемащата почва и определяне на такава норма на внасяне, при която нормативните стойности в почвата да не бъдат превишени.

Особено значение има реакцията на почвата. Подвижността и растителната достъпност на потенциално токсичните елементи зависят силно от pH. При редица катионни метали, особено Cd, Ni и Zn, понижаването на pH обикновено е свързано с повишаване на разтворимостта и десорбцията им от почвените колоиди. Това е особено важно за част от C2 системите, тъй като киселата реакция може да ограничи използването им върху вече силно кисели почви.

Кадмият е сред най-съществените токсикологични показатели поради липсата на хранителна функция за растенията и сравнително високата му подвижност при кисели условия. В разработените системи максималното му съдържание е 1 mg/kg. Оловото е в диапазона 11-23 mg/kg, а арсенът - 3-5 mg/kg. Тези стойности са значително под използваните нормативни ориентири за материала.

Cu и Zn имат двойна роля като необходими микроелементи и като потенциални токсиканти при повишени концентрации. Поради това високото съдържание на Cu при C2.3.4 следва да се разглежда преди всичко като фактор за определяне на максималната допустима доза, а не като допълнително хранително предимство. Ni също има биологична функция при ниски концентрации, но при по-високи стойности може да има фитотоксично действие. Поради това Ni = 105 mg/kg при C2.2.4 представлява по-съществен екологичен показател за тази система.

Включеният клиноптилолит създава потенциал за задържане на метални катиони чрез катионен обмен и повърхностна сорбция. Това би могло да има благоприятно значение за екологичния профил на разработените системи. Настоящите ICP-OES резултати обаче определят общото съдържание на елементите, а не тяхната мобилност. Поради това наличието на клиноптилолит не доказва, че Pb, Cd, Cu, Ni или Zn действително са имобилизирани в крайните материали.

Интегрираната оценка на трите серии показва различен екологичен профил. C1 се характеризира с най-равномерно разпределение на потенциално токсичните елементи, без стойности, които да се доближават до използваните нормативни граници за материала. При тази серия основните въпроси за последващо почвено приложение остават оптималната доза и действителната подвижност на елементите.

C3 също има благоприятен профил по отношение на PTEs. Това е съществено, тъй като именно тази серия съчетава по-висок P/K/органичен ресурс с относително ниски концентрации на Cd, Pb, Cr и Ni. Получените резултати подкрепят C3 като подходящ кандидат за първоначални почвени и вегетационни изпитвания.

C2 изисква по-диференцирана оценка. C2.1.4 не показва съществено ограничение по изследваните елементи, докато C2.2.4 се отличава с Ni = 105 mg/kg и Cr = 84 mg/kg, а C2.3.4 - с Cu = 292 mg/kg и Ni = 85 mg/kg. Тези концентрации са под използваните МДК за материала, но могат да бъдат значими при приложение върху почви с вече повишен метален фон, особено при кисела реакция. Поради това C2.2.4 и C2.3.4 не следва да бъдат изключвани като потенциални почвени подобрители, но техният допустим диапазон на приложение е по-силно зависим от конкретната почва и приложената доза.

В обобщение, резултатите от ICP-OES показват, че за определените потенциално токсични елементи крайните комбинирани органоминерални системи не превишават използваните нормативни ориентири за утайки, предназначени за земеделска употреба. Това представлява положителна предпоставка за последваща оценка на почвеното им приложение, но не доказва самостоятелно екологична безопасност. Необходими са последващи изследвания на подвижността и излужването на PTEs, взаимодействието с конкретни почви, влиянието на pH и приложната доза, както и липсващ анализ за Hg.

3.9. Ресурсно оползотворяване и принос към принципите на кръговата икономика

Разработването на органоминералните системи от серии C1, C2 и C3 създава възможност за едновременно оползотворяване на няколко вторични материални потока с различен произход. Основният органичен компонент - утайката от пречистването на отпадъчни води от целулозно-хартиената промишленост - е комбиниран с летяща и сгуро-пепелна фракция от енергийното оползотворяване на биомаса, богата на калий летяща пепел от изгаряне на слънчогледови люспи и, при серия C3, със стабилизиран птичи тор. По този начин материали, които самостоятелно представляват отпадъчни или вторични потоци, се включват като функционални компоненти в многокомпонентна система.

Подходът съответства на основната логика на кръговата икономика, при която остатъчните материали се разглеждат не само като обект на обезвреждане, а като потенциален източник на вторични суровини и елементи с ресурсна стойност. В изследваните системи това се реализира чрез използване на въглерод-съдържащата компонента на утайката, Ca-съдържащите пепелни фракции, K-съдържащия ресурс на богатата на калий летяща пепел и N-, P- и Mg-съдържащия принос на стабилизирания птичи тор.

Съществен резултат е възможността чрез композиционния дизайн да се управлява приносът на различните вторични суровини. Разработените серии показват, че промяната на вида и относителното количество на пепелната фракция и включването на птичи тор водят до ясно различими химични и минераложки профили. Това създава основа за разработване на материали с различна функционална насоченост, вместо всички налични отпадъчни потоци да бъдат третирани по един и същ начин.

Особено значение има използването на UT като основен компонент на голяма част от изследваните системи. От гледна точка на управление на отпадъците увеличаването на нейния дял позволява по-голяма част от този промишлен поток да бъде насочена към потенциално полезен материал. Резултатите показват, че значителното участие на UT е съвместимо с формирането на минерално различими органоминерални системи след комбиниране с пепелни фракции и последваща модификация.

Сходен ресурсен ефект се постига и при пепелните материали. Вместо Ca, K, Mg и P, концентрирани в остатъците от изгаряне на биомаса, да останат в поток за обезвреждане, те се включват в нов материал. При богатата на калий летяща пепел този ефект е особено ясно изразен, тъй като аналитичните резултати показват систематично увеличение на K след нейното въвеждане. Следователно в този случай се реализира материално оползотворяване на съдържащия се в отпадъчния поток елементен ресурс, без от това да се прави предварителен извод за неговата биодостъпност в почвата.

Разработеният подход има потенциал и за ограничаване на необходимостта от използване на част от първичните суровини, ако крайните материали бъдат потвърдени като подходящи за конкретно приложение.

В обобщение, разработването на сериите C1, C2 и C3 демонстрира технологична възможност за интегрирано ресурсно оползотворяване на промишлени и аграрни отпадъчни материали чрез формиране на нови органоминерални системи. Основният принос към принципите на кръговата икономика се състои в насочването на въглерод-съдържащи, Ca-, K-, P- и Mg-съдържащи вторични потоци към нов материален цикъл и използването на техните химични и минераложки характеристики като функционален

ресурс. Практическото затваряне на този цикъл изисква последващо доказване на агрономичната ефективност, екологичната безопасност, оптималните норми на приложение и устойчивостта на материалите в реални почвени условия.

Изводи от експерименталната част

Проведеното комплексно изследване на изходните суровини и разработените органоминерални системи чрез ICP-OES, CHNS, XRD, FTIR и SEM/EDS позволява да бъдат формулирани следните основни изводи:

1. Използваните отпадъчни и минерални суровини се различават съществено по химичен, минераложки и микроструктурен състав, което определя различната им роля при формирането на органоминералните системи. LP има ясно изразен Ca-карбонатен характер; SLP е по-силно кварцово-алумосиликатно ориентирана; UT се характеризира със слабо кристален профил и значима въглерод-съдържаща компонента; богатата на калий летяща пепел осигурява висок K принос; природният зеолит е клиноптилолитов алумосиликатен компонент, а стабилизираният птичи тор внася допълнително N, P, Mg, Ca и въглерод-съдържаща материя. Тези различия формират химичната и минераложката основа за последващата различна структурна еволюция на сериите C1, C2 и C3.

2. Формирането на базовите смеси запазва съществени характеристики на изходните материали, без да води до пълното им минераложко уеднаквяване. C1 и C3 се отличават с по-силно изразена Ca-карбонатна характеристика, докато C2 запазва по-голям принос на кварцови и алумосиликатни фази. Следователно още преди химичната активация е формирана различна минерална матрица, която определя последващия отговор към еднаквите модификационни въздействия.

3. Киселинната активация със H_2SO_4 предизвиква най-отчетливата химична промяна в изследваните системи, изразена чрез систематично увеличение на S и съществено изменение на Ca/S баланса. Рентгенофазовият и FTIR анализ показват, че тези химични изменения са свързани с развитие на Ca-сулфатни фази и силно изразена сулфатна структурна компонента. Ефектът е различен по интензитет между C1, C2 и C3, което потвърждава зависимостта му от първоначалния състав на смесите.

4. Модификацията с богата на калий летяща пепел има ясно различим и систематичен химичен ефект, изразен преди всичко чрез обогатяване на системите с K. При самостоятелната модификация съдържанието на K достига 2.73-3.99%, което представлява приблизително три- до шесткратно увеличение спрямо съответните киселинно активирани смеси. Установеното съпътстващо изменение на Mg, P и B допълнително отразява химичния профил на използвания модификатор, докато поведението на Ca и S остава матрично зависимо.

5. Модификацията с клиноптилолит увеличава алумосиликатния принос в органоминералните системи и предизвиква фазова и микроструктурна реорганизация, без да заличава формирания след киселинната активация сулфатен характер. В част от системите клиноптилолитът остава директно различим чрез XRD, докато в други отсъствието му от дифрактограмите не може да се интерпретира като доказателство за разрушаване поради ниското му съдържание и възможното маскиране от доминиращите минерални фази. Получените данни показват структурно участие на алумосиликатния компонент, но не доказват количествено сорбция или имобилизиране на конкретни елементи.

6. Комбинираната модификация с богата на калий летяща пепел и зеолит води до едновременно проявление на характерните химични ефекти на двата компонента, като K остава значително по-висок спрямо киселинно активираните смеси, а Al отразява допълнителния алумосиликатен принос. Химичният профил на тези системи представлява съвместно наслагване на приносите на двата модификатора. Наличните резултати не дават основание комбинираният ефект да бъде определян като синергичен в строг смисъл, тъй като не е доказан неадитивен ефект, надхвърлящ индивидуалното им действие.

7. Началният минерален състав определя посоката на фазовата еволюция след последователната модификация. При серия C1 комбинирано модифицираните системи се характеризират с последователно присъствие на басанит, сингенит и кварц и с ясно изразен Ca- и K-Ca-сулфатен профил. C2 показва най-голяма фазова вариабилност, включително различни съотношения между кварц, алумосиликати и Ca/K-сулфатни фази. При C3 се запазва преимуществено Ca-сулфатна характеристика, като при отделните състави се установяват басанит и сингенит. Тези резултати показват, че еднаквата технологична модификация не води до еднакъв краен продукт, а до матрично зависима структурна еволюция.

8. Въглерод-съдържащата компонента остава значимо представена след киселинната активация и последващите модификации. При комбинирано модифицираните системи общото съдържание на въглерод е 8.57-11.95%, а FTIR показва запазени C-H и други органично свързани спектрални области. Не се установява систематично увеличение или намаляване на въглерода вследствие на комбинираната модификация. Поради това резултатите подкрепят запазването на въглерод-съдържащата компонента, но не доказват стабилизиране на органичния въглерод.

9. Разработените серии се разграничават функционално, без експериментално основание за тяхното класиране като по-добри или по-лоши. C1 се характеризира преимуществено с Ca-сулфатен и K-Ca-сулфатен профил; C2 - с по-силно изразена силикатно-алумосиликатна компонента и по-висока фазова вариабилност; C3 - с допълнителен принос на N, P, Mg и K вследствие на включването на стабилизиран птичи тор и богатата на калий летяща пепел. Това позволява трите серии да бъдат разглеждани като различими типове органоминерални системи с различен потенциален функционален профил.

10. Получените материали имат обоснован потенциал за последващо изследване като почвени подобрители и като форма за ресурсно оползотворяване на промишлени и аграрни отпадъчни потоци, тъй като съчетават въглерод-съдържаща компонента с Ca, K, P, Mg, N и S и позволяват композиционно регулиране на химичния и минераложкия профил. Настоящото изследване характеризира основно състава и структурната еволюция на материалите. Доказването на агрономична ефективност, оптимална норма на приложение, биодостъпност на хранителните елементи, мобилност на потенциално токсичните елементи и дългосрочно поведение на въглерода изисква последващи излужващи, почвени, инкубационни и растителни изпитвания.

Обобщени изводи

Като управленска практика прилагането на отпадъчни суровини като материали за подобряване на структурата на почвата и създаването на структурно устойчиви материали предлага значителен потенциал за смекчаване на климата, промяна и предоставяне на други ползи; насърчаване на широкото прилагане на практики за смекчаване на климатичните промени, което трябва да бъде европейски приоритет. Значим ефект от въвеждане на ресурсното оползотворяване е използването на отпадъчни материали от

целулозно-хартиената промишленост за реализиране на бъдещата екологична политика и система от действия за смекчаване на причините и адаптиране към очакваните промени в климата.

Получените резултати показват, че отпадъчни материали от целулозно-хартиената промишленост, като пепел от биомаса и утайки от отпадъчни води, могат да бъдат прилагани като подобрители на почви като внасят необходимо количество хранителни елементи, в устойчиви структури, които за подхранват почвата с бавното им освобождаване и същевременно подобряване на структурата на почвата, особено ако става въпрос за рекултивирани терени.

Установени са значителни екологични ползи по отношение на възможността да се използват дадените смеси. В съответствие с принципите на кръговата икономика, използването на отпадъчни материали е устойчив подход за рециклиране на ресурси и намаляване на отпадъците.

Получените резултати показват, модифицираните смеси притежават значителен потенциал за приложение като функционални почвени подобрители. По този начин се реализира затворен ресурсен цикъл, при който индустриалните отпадъци се трансформират в полезни функционални материали, подкрепящи устойчивото управление на ресурсите и концепцията „from farm to table and back again“.

НАУЧНИ ПРИНОСИ

1. Разработена и експериментално потвърдена е комплексна научна схема за получаване и охарактеризиране на почвени подобрители от отпадъчни и минерални материали, включваща пепел и сгуропепел от биомаса, индустриални утайки, зеолит и птичи тор. На базата на систематично изследване на шест изходни материала и 40 експериментално разработени състава, обособени в три серии (C1, C2 и C3), е проследено влиянието на вида и съотношението на компонентите върху фазовите трансформации, морфологията, елементния състав и повърхностната химия на получените материали.

2. Установени и научно интерпретирани са зависимости между състава на разработените смеси и тяхната морфология, фазов състав, елементен състав и повърхностна химия, чрез комбинирано прилагане на ICP, SEM/EDS, рентгенофазов анализ, инфрачервена спектроскопия и елементен анализ. Изяснена е ролята на отделните компоненти и на химичната модификация със сярна киселина за формирането и трансформацията на минерални фази, функционални групи и реакционно способни структурни компоненти.

3. Разширено е научното познание за поведението, трансформацията и стабилизацията на въглерод-съдържащи и хранителни компоненти при съвместно използване на отпадъчни и минерални материали. Установеното съвместно присъствие на органични функционални групи, карбонатни, сулфатни и алумосиликатни структурни единици, както и на биогенни елементи, разширява научните представи за взаимодействията между органичната и минералната фракция при разработването на многокомпонентни почвени подобрители, което обосновава потенциала на разработените системи за приложение в устойчивото управление на почвите и въглерода.

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Разработен е научно обоснован подход за оползотворяване на отпадъчни потоци от биомаса, индустриални утайки и органични остатъци чрез включването им в многокомпонентни състави за получаване на почвени подобрители. Предложеният подход позволява комбиниране на различни по произход и свойства вторични суровини с минерални добавки и създава предпоставки за тяхното ресурсно оползотворяване в съответствие с принципите на кръговата икономика и устойчивото управление на почвените ресурси.

2. Разработена е комплексна аналитична схема за оценка на състава, структурните характеристики и агроекологичния потенциал на многокомпонентни почвени подобрители. Подходът може да бъде прилаган при разработването и предварителната оценка на аналогични материали, получени от вторични суровини.

3. Формулирана е научно-приложна концепция и перспектива за използване на разработените смеси в устойчивото управление на почвите и въглерода, насочена към подобряване на почвените свойства, оползотворяване на хранителни елементи и ограничаване на екологичния отпечатък от отпадъчни материали. Подходът интегрира принципите на въглеродното земеделие, регенеративните почвени практики и кръговата икономика и може да служи като основа за последващо технологично развитие и агрономично валидиране.

Списък на публикации по дисертационния труд

1. Serafimova, Ekaterina, and Asya Manoylova. "Оценка на процеса на цифрова трансформация на аналитични данни при междулабораторни сравнения за надеждност и точност на резултатите за околната среда." In *XVII Национална научно-практическа конференция „Метрология 2022"*, 65. София, 2022. ISSN 2535-0641.
2. Serafimova, Ekaterina, Vilma Petkova, and Asya Manoylova. "The Effects of Sulfur-Acid Treatment on the Thermal Properties of Wood Biomass and Chicken Litter Mixtures." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 150 (2025): 19963-19979. https://doi.org/10.1007/s10973-025-14436-w.
3. Serafimova, Ekaterina, Asya Manoylova, and Vilma Stoyanova. "Investigation of Waste Biomass Ash from Paper Industry." *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 59, no. 2 (2024). https://doi.org/10.59957/jctm.v59.i2.2024.7.
4. Manoylova, Asya, Ekaterina Serafimova, Vilma Petkova, and Zhechko Yordanov. "Потенциал за използване на утайки от отпадъчни води за улавяне на CO_2." *Научна конференция с международно участие „Екология и агротехнологии - фундаментална наука и практическа реализация"*, vol. 5 (2024), 124-128. София, 5 декември 2023 г. ISSN 2683-0663 (online).

Научни форуми, на които са докладвани резултати от дисертационния труд

1. XVII-та Национална научно-практическа конференция „Метрологията в цифровата ера", Български институт по метрология, 20 май 2022 г. гр. София - участие на тема:
   - „Оценка на процеса на цифрова трансформация на аналитични данни при междулабораторни сравнения за надеждност и точност на резултатите за околна среда", Ася Манойлова, Екатерина Серафимова,

2. XIX-та Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, Химикотехнологичен и металургичен университет, 17 юни 2022 г. гр. София- участие на тема:
   - „Метрологична проследимост на аналитични данни от почви - обект на изпитване при междулабораторни сравнения", Ася Манойлова, Екатерина Серафимова
   - „Интегрирани политики и агроекологични практики при въвеждане на въглеродно земеделие за смекчаване на причините и последствията от климатичните промени", Ася Манойлова, Екатерина Серафимова

3. Юбилейна международна конференция „70 години ХТМУ“ сесия Инженерна химия и екология, 22-23 май 2023 г. гр. София - участие на тема:
    - „Investigation of some treated wastes from paper industry“, Vilma Stoyanova, Ekaterina Serafimova, Asya Manoylova

4. Научна конференция с международно участие „Екология и агротехнологии - Фундаментална наука и практическа реализация”, 5 декември 2023 г., гр. София- участие на тема:
    - „Потенциал за използване на утайки от отпадъчни води за улавяне на CO2“, Ася Манойлова, Екатерина Серафимова, Вилма Петкова, Жечко Йорданов

5. 15th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (CCTA15), 08-12 септември 2024 г., гр. Закопане, Полша - участие на тема:
    - “The effects of Sulphur-acid treatment on the thermal properties of biomass and chicken litter mixtures”, Asya Manoylova, Ekaterina Serafimova, Vilma Petkova

6. 2nd Central and Eastern European Conference on Physical Chemistry and Material Science (CEEC-PCMS2), 16 - 19 септември 2024 г., гр.Каунас, Литва - участие на тема:
    - “Thermal properties of different wood ash from paper industry”, Asya Manoylova, Ekaterina Serafimova, Vilma Petkova
    - “High energy milled and high temperature activation of apatite-quartz-calcite natural system“, Asya Manoylova, Ekaterina Serafimova, Vilma Petkova, K. Mihaylova.