

Дисертационният труд е написан на 123 страници, съдържа 46 фигури и 27 таблици. Цитирани са 142 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Текстил, кожи и горива”, състояло се на 15.04.2026 г.

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

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

Актуалност на проблема

В съвременните условия на нарастващ недостиг на природни ресурси, засилващи се екологични ограничения и необходимост от намаляване на въглеродния отпечатък, разработването на устойчиви въглеродни материали се превръща в ключово научно и технологично предизвикателство.

В последните години (2023–2026) особено силен акцент се поставя върху реализирането на стратегиите на Европейския зелен пакт (European Green Deal) и прехода към кръгова икономика, при които отпадъчните потоци се разглеждат като ценен ресурс за производство на материали с висока добавена стойност.

Основният научен проблем е свързан с ограниченото развитие на ефективни методи за получаване на функционализирани въглеродни материали от възобновяеми и отпадъчни суровини, които позволяват прецизен контрол върху порестата структура, повърхностната химия и съответно върху експлоатационните им свойства.

Актуалността на изследването се определя от необходимостта от разработване на устойчиви, нискостойностни и многофункционални въглеродни материали чрез целенасочено оползотворяване на биогенни и индустриални отпадъци. Това е в пряко съответствие с принципите на кръговата икономика, декарбонизацията на индустрията и тенденциите за заместване на материали, базирани на изкопаеми ресурси, с възобновяеми алтернативи.

На база на идентифицирания научен проблем и съвременните изисквания към устойчиви въглеродни материали, настоящото изследване се насочва към разработване, модификация и приложение на материали с контролирана структура и повърхностни свойства.

Цел на настоящия дисертационен труд е да бъдат получени модифицирани въглеродни материали от възобновяеми суровини и индустриални отпадъци, както и да се изследва тяхната структура, повърхностна химия и функционални свойства с оглед на приложението им като адсорбенти при пречистване на отпадъчни води и като катализатори в химични процеси.

За изпълнение на целта на дисертационния труд са поставени следните задачи:

1. Подбор, изследване и охарактеризиране на възобновяеми суровини и отпадъци (лигноцелуозна биомаса, индустриални, битови и строителни отпадъци) с цел оценка на потенциала им за получаване на ефективни адсорбенти.

2. Синтез и модификация на въглеродни материали чрез прилагане на конвенционални и модифицирани методи (пиролиза, химично и физично активиране, функционализация) и определяне на оптималните условия за постигане на целеви свойства.
3. Физикохимично охарактеризиране на получените материали чрез съвременни инструментални методи с цел определяне на текстурните параметри и повърхностната химия.
4. Оценка на възможностите за приложение на въглеродните материали като адсорбенти за пречистване на води и като катализатори, чрез изследване на тяхната адсорбционна и каталитична ефективност.

Изводи от литературния обзор

1. Възобновяемите лигноцелулозни суровини и различни индустриални отпадъци са перспективни прекурсори за получаване на въглеродни материали с добре развита пореста структура и висока добавена стойност.

2. Видът и съставът на изходната суровина е определящ при формиране на структурата по време на карбонизация и възможностите за развитие на микро-, мезо- и макропореста структура, което налага предварително охарактеризиране и целенасочен подбор на подходящи прекурсори.

3. Методът на синтез (пиролиза, физична или химична активация) и технологичните параметри на процеса са решаващи за формирането на текстурните характеристики и повърхностната химия на получените материали.

4. Целенасочената химична модификация позволява въвеждане на функционални групи и активни центрове, които определят адсорбционната способност и каталитичната активност на въглеродните материали.

5. Съвременните инструментални методи дават възможност за установяване на връзката между структурата, повърхностната химия и функционалните свойства на въглеродните материали.

6. Литературните данни потвърждават потенциала на модифицираните въглеродни материали както за пречистване на отпадъчни води, така и за каталитични процеси, но

съществува необходимост от интегриран подход, обединяващ подбор на суровини, оптимизиран синтез, детайлно охарактеризиране и оценка на приложимостта им.

В този контекст настоящият дисертационен труд е актуален както от научна, така и от практическа гледна точка, тъй като е насочен към получаване и изследване на модифицирани въглеродни материали от възобновяеми и отпадъчни суровини с потенциално приложение в екологични и химикотехнологични процеси.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

2.1. Използвани материали

За изпълнение на целите на дисертацията бяха приготвени различни образци активни въглени и въглеродни пени. В качеството на изходни суровини бяха използвани биомаси с различен произход, включително отпадъци от ядки и семена (черупки от бадеми, пулпа и люспи от жожоба, пулпа от пистация), плодови остатъци (портокалови кори, бананови обелки) и растителни странични продукти (люспи от какао, водорасли — остатък от производството на биодизел). Освен това беше използван и RDF (Refuse-Derived Fuel), представляващ смес от материали с повишена горимост, като хартия и пластмаси.

2.1.1. Отпадъчна биомаса с растителен произход.

В Табл. 2 е представен техническият анализ на изходната отпадъчна биомаса: черупки от бадеми, пулпа от жожоба, люспи от жожоба, пулпа от пистация ; портокалови кори и бананови обелки.

Таблица 2. Технически анализ на прекурсори за получаване на активни въглени

Суровина	Съдържание на влага W, wt%	Съдържание на летливи V, wt%	Съдържание на пепел A, wt%
пулп от жожоба	0.27	98,64	1.082
пулп от пистация	0.39	98.66	0.942
бананови кори	1.36	93.03	5.61
какаови люспи	0.95	95.26	3.78
портокалови кори	3.8	93.90	2.29
бадемови черупки	0.3	72.91	1.36

2.1.2. Екстрахирани водорасли

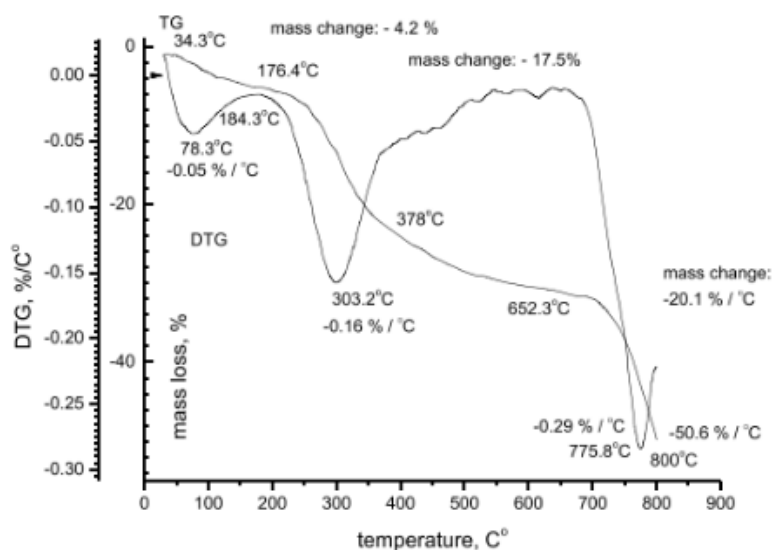
Зелени водорасли от вида Chlorophyta са екстрахирани с цел извличане на масла за производство на биодизел.

Таблица 3. Състав на водорасли – елементен и технически анализ.

Проба	Елементен анализ, Wt%					Технически анализ, Wt%	
	С	Н	N	S	О	Влага	Пепел
Екстрахирани водорасли, щам Chlorophyte (ЕВ)	27.54	3.54	3.51	1.1	34.54	4.5	38.7
Карбонизирани екстр. водорасли	21.86	2.41	2.39	1.15	н.д.	-	-

Резултатите от техническия и елементен анализ показват, че биомасата от водорасли е с високо пепелно и ниско въглеродно съдържание.

Прекурсорът от водорасли е изследван чрез термогравиметричен и диференциален термичен анализ. Резултатът от термогравиметричен (TG) и диференциален термичен анализ (DTG) на Фиг. 9.



Фиг. 9. TG и DTG анализ на екстрахирани водорасли

Експерименталните данни ясно показват наличието на три стадия на термично разграждане: дехидратация (Етап I), кондензация (Етап II) и окончателно разлагане (Етап III).

Температурата на максимално разлагане (T_m), наблюдавани на DTG кривата във втори етап е $303\text{ }^\circ\text{C}$. Вижда се, че около 50 % от пробата претърпяват термични преобразувания, до около $800\text{ }^\circ\text{C}$. Въглеродният остатък представлява около 20 % от пробата.

2.1.3. Битумна хидроизолация

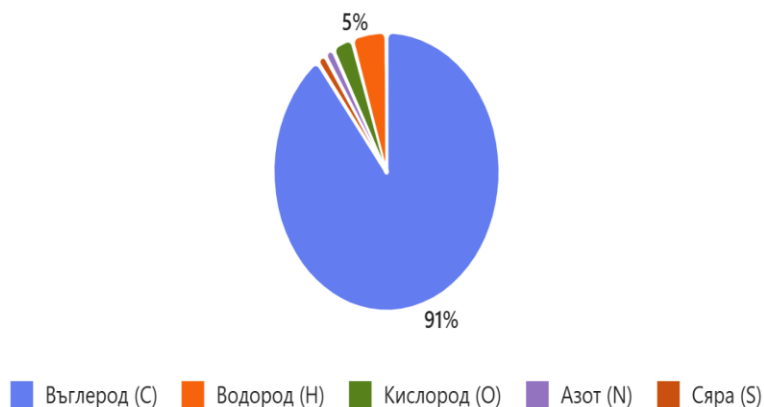
Натрупването на отпадъците от битумната хидроизолация (БХ) представлява сериозен екологичен проблем. В табл. 4 е представен технически анализ на пробата БХ, използвана като прекурсор за получаване на въглероден материал.

Таблица 4. Технически анализ на битумна хидроизолация

Съдържание на влага W, wt%	Съдържание на летливи V, wt%	Съдържание на пепел A, wt%
0.5	69,5	30

2.1.4. Каменовъглен пек и фурфурал

Като прекурсор за получаване на друг вид въглероден материал – въглеродна пяна, е използвана смес от търговски каменовъглен пек с температура на омекване $72\text{ }^\circ\text{C}$ и фурфурал.



Фиг. 10. Елементен състав на изследвания каменовъглен пек.

От Фиг. 10. се вижда, че каменовъгленият пек е с високо съдържание на въглерод, $C/H = 1.60$: съотношението въглерод/водород е индикатор за степента на ароматизация и поликондензация, което го прави подходящ за карбонизация и получаване на активен въглен или въглеродни композити.

2.1.5. Отпаден полистирен

Поради масовото му приложение в опаковки за храни и в строителството се генерират значителни количества отпадъчен полистирен. Отпадъците от опаковки обикновено са с ниска плътност и съдържат органични замърсители, докато строителните отпадъци са по-хомогенни, но често включват примеси от други материали. Тези особености оказват влияние върху възможностите за рециклиране и повторна употреба.

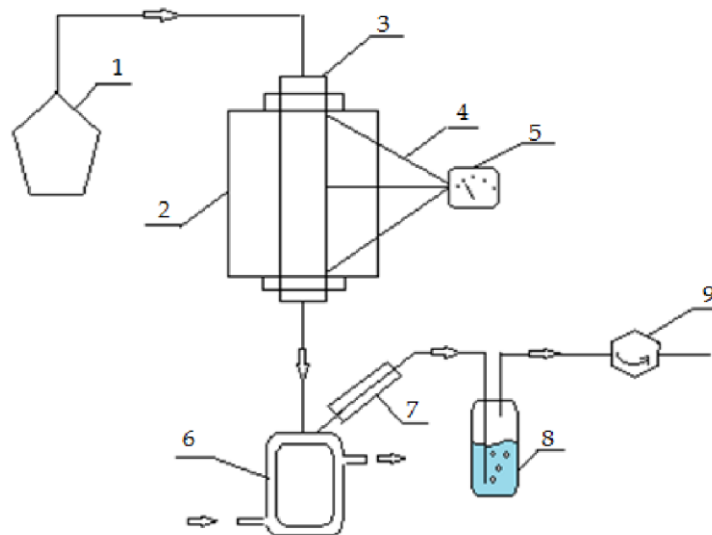
Таблица 5. Технически анализ на отпадни полистиренови опаковки.

Съдържание на влага W, wt%	Съдържание на летливи V, wt%	Съдържание на пепел A, wt%
0.1	99,5	0,4

2.2. Методи за получаване на активни въглени.

2.2.1. Хидропирилиза.

При този метод (ХПЗ) карбонизацията и активирането протичат едновременно в присъствие на водна пара. Суровините се обработват в реактор от неръждаема стомана, разположен в тръбна пещ, като се нагряват в широк температурен интервал (обикновено 600–950 °C) при контролирана скорост на нагряване и време на престой, в зависимост от конкретните експериментални условия. Процесът се провежда в поток от водна пара, който служи както като реакционна среда, така и като активиращ агент. Пробите бяха пирилизирани в присъствие на водна пара в апаратурата, показана на (Фиг. 11).



Фиг. 11. Апаратура за хидропирилиза (1 – парогенератор, 2 -пещ, 3 - реактор, 4 - термодвойки, 5 - термичен контролер, 6 - приемник, 7 - кондензатор, 8 - дрексел, 9 - газомер

2.2.2. Двустадиен процес за получаване на АВ.

За да се оцени ефективността на хидропирилиза, е извършен двустадиен процес на карбонизиране и последващо активиране. Суровината се карбонизира чрез нагряване в лабораторна инсталация (Фиг. 13) със скорост на нагряване $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ до температура на карбонизиране 500°C . Пробата се поддържа при крайната температура в продължение на 10 min и след това се охлажда до стайна температура. Твърдият продукт се активира с водна пара при 700°C в продължение на 1 h.

За да се сравни процеса на активиране с използване на водна пара с процеси на химическо активиране с КОН и с фосфорна киселина бяха проведени експерименти с черупки от жожоба. Пробата се смесва с активирация агент в продължение на 2 h при 60°C . Получената суспензия се суши при 110°C в пещ за една нощ. След това получената смес се карбонизира (проба АРс). Втората проба се активира с импрегниране в разтвор на фосфорна киселина (50 %) в продължение на една нощ при стайна температура (АРа).

Таблица 6. Означения на получените образци.

Означения на получените образци	Едноетапна пиролиза	Двуетапен процес
Жожоба -люсли	Carbon A1	Carbon A2
Жожоба пулп	Carbon B1	Carbon B2
Пистация пулп	Carbon C1	Carbon C2

2.2.3. Метод за получаване на АВ от бананови, портокалови кори и какаови люспи

Материалите от плодова биомаса са раздробени, изсушени и подложени на карбонизация при 500°C. Допълнително е извършена химическа активация с КОН и K₂CO₃ и последваща карбонизация в интервала 550-800°C. Освен това са синтезирани биоуглени чрез хидропиролиза или активиране с CO₂ при температури 550-750°C и различна продължителност (1-3 h).

2.2.4. Получаване на активен въглен от водорасли

Зелени водорасли от вида *Chlorophyta*, екстрахирани с цел извличане на масла за производство на биодизел е подложен на пиролиза при 550 °C, скорост на нагряване 5 °C/min в инертна атмосфера в апаратурата, представена на Фиг. 13 Температурата е избрана на базата на DTG анализа (Фиг. 9), който показва максимална загуба на маса в интервала 300-400 °C. Това предполага процесите на деструкция и синтез на АВ, които се извършват едновременно да завършат около 500 - 550 °C.

2.2.5. Методи за получаване на активен въглен от бадемови черупки и на катализатори

Прекурсорът се подлага на хидропиролиза (едновременна карбонизация и активиране) при 700 °C за 1 h при скорост на нагряване 5 °C/min и дебит на водната пара 10 cm³/min (Фиг. 11). Полученият активен въглен се смилва и пресява до размер на частиците под 0,4 mm, след което материалът се измива с дестилирана вода и се суши в продължение на 10 h при 110 °C.

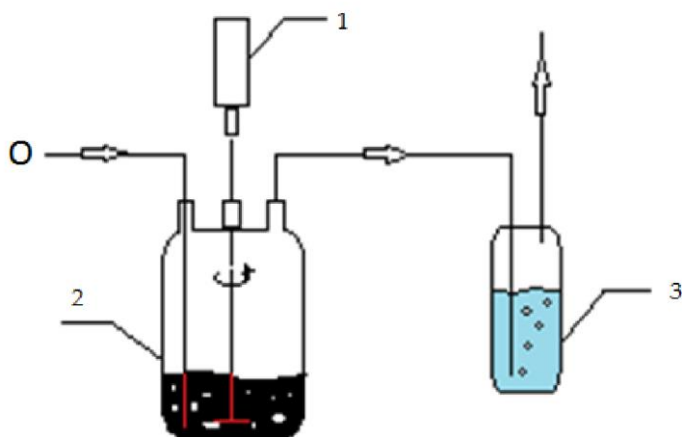
Модифициране на повърхността на въглена се осъществява чрез обработка с цинк и със сярна киселина. За да се получат активни киселинни центрове на Люис,

карбонизираният и активиран материал се импрегнира с разтворен в азотна киселина цинк, в количество, което съответства на 10% Wt.

Активни центрове на Brønsted се получават чрез обработка на въглеродния материал със концентрирана сярна киселина (18M).

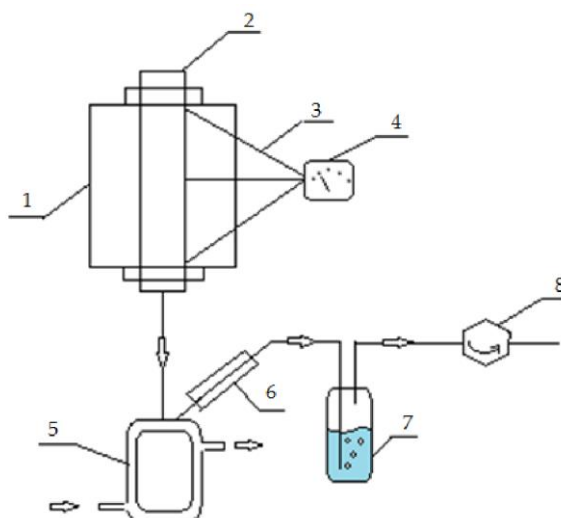
2.2.6. Метод за карбонизиране на битумна хидроизолация

Нарязаната на малки квадрати битумна хидроизолация се подлага на термично окисление в реактор с непрекъснато разбъркване при температура 250–300 °C за 30 min, като окислител се използва концентрирана H_2SO_4 .



Фиг. 12. Схема на процеса на термично окисление (1-механична бъркалка, 2- реактор неръждаема стомана, 3- дрексел).

Следващият етап включва термична обработка в автогенна атмосфера, формирана от летливите продукти, отделени от прекурсора. Окисленият RDF се въвежда в реактор и се подлага на нагряване при 600 °C за 1 h в пещ (Фиг. 13).



Фиг. 13. Термична обработка (1 - пещ, 2 - реактор, 3 - термодвойки, 4 - термичен контролер, 5-приемник, 6-кондензатор, 7-дрексел, 8-газомер).

Третият етап представлява хидропиролиза и се осъществява в апаратурата, показана на (Фиг. 11). В резултат на процеса се формират нови пори и се разширяват вече съществуващите, като се получава микро-мезопореста структура.

2.2.7. Метод за карбонизиране на полистиренови отпадъци

Термохимичната обработка (пиролиза) на отпадъчната суровина – полистиренови опаковки, се провежда по методика, аналогична на тази, приложена при третирането на битумна хидроизолация. В първия етап отпадъчният материал се стопява и се подлага на окисление с концентрирана сярна киселина при тегловно съотношение 1:1, при температура 350 °C и непрекъснато разбъркване, до получаване на твърд продукт. Във втория етап полученият материал се подлага на пиролиза при 900 °C в атмосфера на въглероден диоксид, при скорост на нагряване 10 °C/min.

2.2.8. Метод за получаване на въглеродна пяна

Разработен е нов метод за синтез на въглеродна пяна от смес от каменовъглен пек и фурфурал, който позволява синтез на пяна без използване на високо налягане и стабилизиране. Създадени са подходящите условия за обработка - термоокислителна модификация с конц. H₂SO₄ или конц. HNO₃ на смесите от фурфурал и каменовъглен пек в различни пропорции (30 - 70 %), позволяващи образуването на пореста структура на получената въглеродна пяна.

В резултат на термична обработка в присъствието на силни киселини, кислородът от фурановият пръстен се свързва с протон и ароматността се разрушава, което води до полимеризация на фурфурала.

Етапи на синтеза:

Първи етап включва нагряване на каменовъгленият пек до 110 °C - състояние на топене. Фурфуралът се нагрява до същата температура и се добавя към пека при непрекъснато разбъркване. Получената смес се обработва с конц. H₂SO₄ (98 %) или конц. HNO₃ (63 Wt.%) като към смесите се добавя киселината при непрекъснато разбъркване до пенообразуване и втвърдяване

Втори етап на синтеза:

Полученият твърд продукт се нагрява до 1000 °C в покрит силициев тигел със скорост на нагряване 15 °C/min в атмосфера на азот. Получените карбонизирани материали са

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

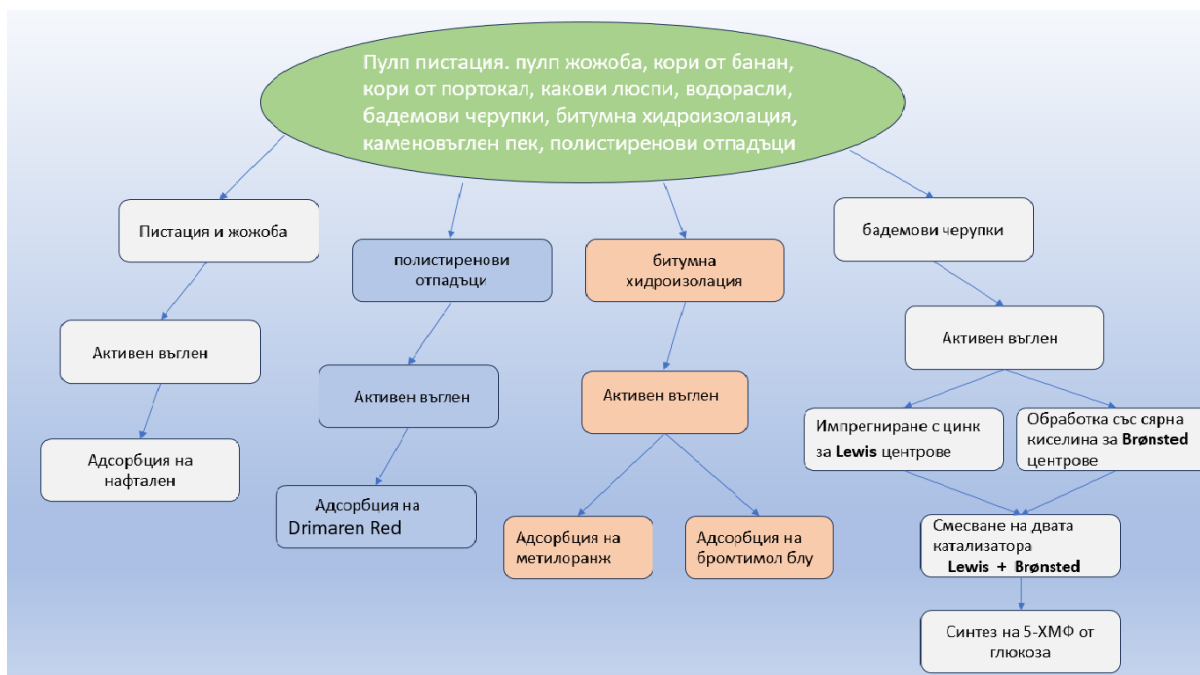
3.1. Физикохимични и текстурни характеристики на карбонизирани и активирани материали, получени от растителна биомаса

В Табл. 7 е представена връзката между използваните прекурсори, получената пореста структура и специфичната повърхност на въглеродните материали.

Табл. 7. Използвани прекурсори за получаване на въглероден материал.

Прекурсор	Обозначение	Добив, %	ВЕТ, m^2g^{-1}	V, cm^3g^{-1}	Диаметър	Тип пори
Пулп жожоба	B1	15.8	641	-	-	-
Пулп пистация	C1	10.2	579	-	-	-
Бананови кори	BC-BR	24.8	910	0,47	0.39	0.05
Какаови люспи	BC-CH	18.2	703	0.1	0.22	0.1
Портокал кори	BC-OP	25.6	421	0.17	0.11	0.050
Бардем черупки	AC	28.3	452	0.22	0.149	0.072
Водоросли	AC1	25	501	0,23	0.15	0.13
Битум	RDF	45.4	713	0.12	0.097	0.019
Пек	CFS	31.6	855	0.454	0.256	0.108
Полистирен	ABX	35	1382	1.025		

На Фиг. 14 са представени прекурсорите за получаване на въглеродни материали и тяхното приложение при адсорбция на замърсители от водни разтвори и в каталитични процеси.



Фи

Фиг. 14. Схема на експерименталната работа: прекурсори и приложение на получените въглеродни материали.

3.1.1. Определяне на йодни числа на АВ от жожоба и пистация

В Табл. 8 са представени йодните числа, които представляват първоначална информация за специфичната повърхност и добива на активен въглен от различните източници, получени при различни методи на активиране.

Таблица 8. Йодни числа и добиви на активни въглени, получени от жожоба и пистация

Активиране	Означение	Йодно число, mgJ/g	Добив, %
люспи жожоба едностадийен	A1	621,6	16,0
люспи жожоба двустадийен	A2	619,7	16,7
люспи жожоба, КОН	APc	575,1	17,6
люспи жожоба, H ₃ PO ₄	APa	837,6	17,6
жожоба пулп, едностадийен	B1	641,1	15,8
жожоба пулп, двустадийен	B2	559,9	18,1
пистация пулп, едностадийен	C1	579,0	10,2
пистация пулп, двустадийен	C2	573,6	--

С оглед на значителните количества вода, необходими за промиване при химическата активация, както и високите енергийни разходи при двустадийния процес,

едностадийният метод в присъствие на водна пара може да се разглежда като по-икономически ефективен подход за получаване на активни въглини от люспи от жожоба.

Също така резултатите показаха, че едностадийния метод на пиролиза в присъствие на водна пара се характеризира с по-добри показатели по отношение на текстурните параметри в сравнение с двустадийния метод за получаване на активен въглен

3.1.2. Елементен анализ на получените активни въглини от жожоба и пистация

Елементният анализ на прекурсорите и активните въглини, получени чрез парна пиролиза, са показани в Табл. 9.

Таблица 9. Елементен анализ на прекурсорите и АВ получени чрез активиране с водна пара.

Образци	C (Wt%)	H (Wt%)	N (Wt%)	S (Wt%)
Черупки от жожоба	50,23	6,07	1,21	0,18
A1	68,55	2,80	0,77	0,61
APa	72,79	2,46	1,14	0,49
Пулп от жожоба	52,71	7,89	3,73	0,38
B1	74,7	1,40	2,82	0,11
Пулп от пистация	41,37	5,25	1,95	0,52
C1	36,73	2,29	0,52	8,30

В активните въглини (Табл. 9) получени от различни източници, съдържанието на въглерод се увеличава. Както се очаква, съдържанието на водород е намаляло спрямо въглерода след карбонизация.

Активният въглен, получен от черупки от жожоба чрез химическа активация с фосфорна киселина е с по-високо йодно число, по-високо съдържание на въглерод, по-ниско количество кислород и незначително съдържание на сяра в сравнение с активен въглен, получен от различни източници чрез едностадийен метод на пиролиза в присъствието на водна пара. Установено е, че след активацията, съдържанието на въглерод и стойността на йодното число се увеличава.

3.1.3. Изследване на функционални групи на повърхността на пробите APa; A1; B1; C1.

Съдържанието на функционалните групи на повърхността на активния въглен оказват съществено значение върху адсорбционните свойства и е представено в табл. 10.

Таблица 10. Неутрализиращ капацитет на активен въглен, meq g^{-1}

Активен въглен	Киселинни функционални групи				Основни групи
	карбоксилни	Лактони	Хидроксилни	Карбонилни	
APa	0,10	0,12	1,00	2,00	BDL
A1	BDL	BDL	0,70	1,30	3,30
B1	BDL	BDL	0,83	1,65	1,95
C1	BDL	BDL	BDL	1,58	1,06

BDL - Под минимума за определяне

В табл. 10 са сравнени количествата на различни кислородни групи на повърхността на активните въглени. Данните в таблицата показват влиянието на суровините и метода на активиране върху характера на кислородсъдържащите групи. Установено е, че върху повърхността на активния въглен присъстват различни кислородсъдържащи групи с различни химични свойства.

3.1.4. Приложение на АВ (APa, A1, B1, C1) от жожоба и пистация за очистване на води от нафтаден.

Изследванията на адсорбция на нафтаден от водни разтвори върху въглеродните адсорбенти се извършват при температура на околната среда в система с периодично разбъркване. Въз основа на предишни изследвания на активен въглен, получен от различна биомаса, е установено, че адсорбционното равновесие се установява след 30 min и затова нашите експерименти за различни концентрации на нафтаден бяха проведени за 1 h. Анализите се извършват чрез смесване на порции от 50 ml нафтаден разтвор в серия от конични колби, със 100 mg адсорбент. След 1 h съдържанието на колбите се филтрира през микропорест филтър и нафтаденът се определя спектрофотометрично на UV спектрометър Pфarо300 при дължина на вълната 269 nm

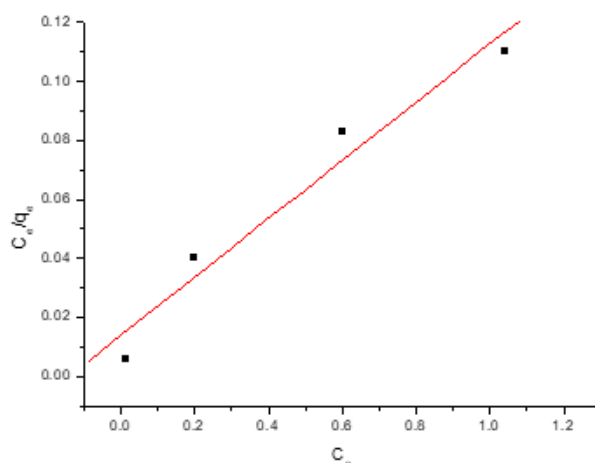
Проведено е кинетично изследване и е построена изотерма на Langmuir с начални концентрации на нафтаден: 1, 10, 20 и 30 mg/l и маса на адсорбента 100 mg/50 ml. Адсорбционният капацитет на изследваните активни въглени беше анализиран с помощта на линейния модел на изотерма на Langmuir като следва:

$$C_e/q_e = 1/q_m b + C_e/q_m$$

Таблица 11. Адсорбционен капацитет на активен въглен към нафтаген

Образци	Адсорбционен капацитет, mg/g	Енергия на адсорбция, b l/mg	R ²
APa	23,8	1,0	0,9978
A1	20,8	5,0	0,9105
B1	22,2	4,0	0,9000
C1	22,0	4,3	0,9423

Коефициентите на корелация (Табл. 11), изчислени от изотермите на Langmuir чрез използване на процедури на линейна регресия, показват, че съответстват на експерименталните данни. Това също така потвърждава, че отстраняването на нафтаген от разтвора върху приготвените АВ може да бъде описано с изотермата на Langmuir, т.е., че адсорбцията протича чрез образуване на монослой, показвайки типичната L-форма също според класификацията на Giles.



Фиг. 15. Адсорбционна диаграма на нафтаген по Лангмюир.

Активният въглен, активиран с фосфорна киселина (APa), е с най-добре развита порьозна структура (висока стойност на йодно число), има по-висока адсорбционна способност 23,8 mg/g за нафтаген спрямо тази от черупките на жожоба, активирана с водна пара. Активният въглен B1 от пулпа на жожоба има най-висока адсорбционна способност, с най-високо йодно число в сравнение с другите активните въглини, активирани също с водна пара. Активният въглен A1, който притежава 25% по-ниско йодно число, показва близо 13% по-нисък адсорбционен капацитет от активния въглен APa. Трябва да се спомене също, че независимо от по-ниското йодно число, проба C1

показва по-висок адсорбционен капацитет от проба А1, което очевидно се дължи на повърхностната химия (по-високо съдържание на карбонилни групи в сравнение с проба А1. Mattson и сътрудници (1969) предполагат, че ароматните съединения се адсорбират върху въглеродната повърхност чрез механизъм на донорно-акцепторен комплекс, като карбонилният кислород на въглеродната повърхност действа като донор на електрони, а ароматният пръстен на адсорбата действа като акцептор. Това е валидно особено за пробата С1, която има 18 % по-високо съдържание на карбонилни групи и йодно число 7 % по-ниско в сравнение с въглерод А1, докато адсорбционният капацитет е по-висок с 5 %. Адсорбцията може да се осъществи на различни активни места и тя силно зависи от химията на повърхността и йодното число.

3.1.5. Характеристика на получените активни въглени от бананови, портокалови кори и какаови люспи.

Изследван е елементния състав на получените активни въглени от бананови, портокалови кори и какаови люспи. Резултатите са представени в табл. 12.

Таблица 12. Съдържание на влага, пепел и елементен анализ на активни въглени от портокалови кори (BC-OP), какаови люспи (CH) и бананови кори (BC-BP)

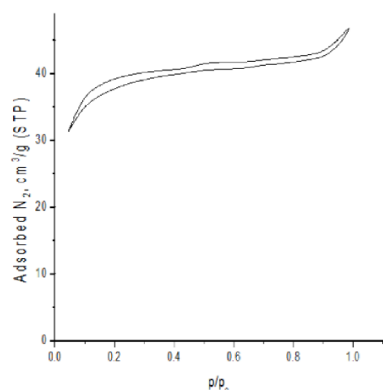
Проба Wt (%)	W ^a %	A ^d %	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
BC-OP	2.04	11.0	79.05	4.11	1.23	0.03	15.58
BC-CH	1.8	13.1	84.7	1.3	1.6	0.3	12.1
BC-BP	1.7	2.6	78	2.5	1.1	0.5	17.9

В табл. 13 са представени адсорбционно-текстурните параметри на получените образци АВ, определени чрез нискотемпературна адсорбция на азот при 77 К.

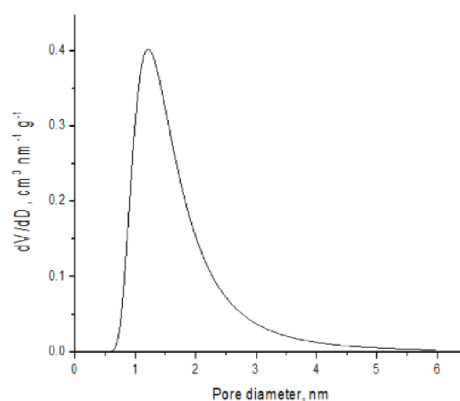
Таблица 13. Адсорбционно-текстурните параметри на получените образци АВ от портокалови кори (BC-OP), какаови люспи (CH) и бананови кори (BC-BP)

Проба	Йодно число, mg g ⁻¹	S _{БЕТ} m ² g ⁻¹	V _{total} , cm ³ g ⁻¹	V _{micro} , cm ³ g ⁻¹	V _{meso} , cm ³ g ⁻¹
BC-OP	421	400	0.17	0.11	0.05
BC-CH	703	675	0.35	0.22	0.10
BC-BP	910	820	0.47	0.37	0.05

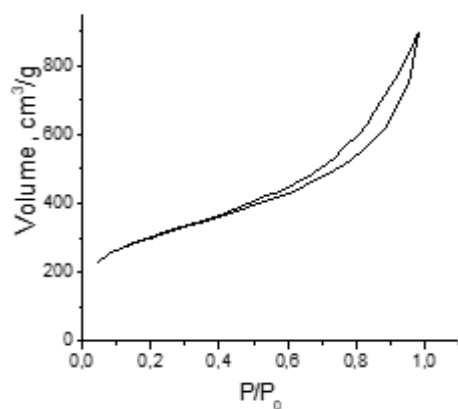
Структурата на порите и основните текстурни параметри на пробите са представени на Фиг. 16 - 20. Наличието на хистерезис също потвърждава наличието на значително количество мезопори в тестовата проба. Това наблюдение се потвърждава от разпределение на размера на порите по DFT метода (Фиг. 19).



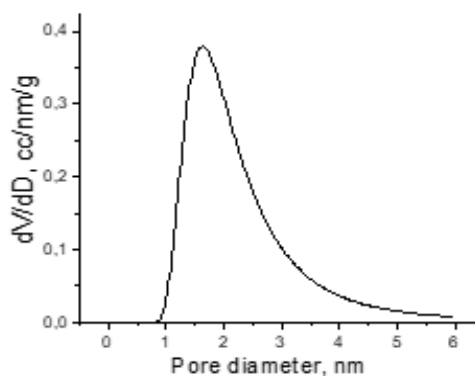
Фиг. 16. Адсорбционна изотерма при 77 К въглен от портокалови кори



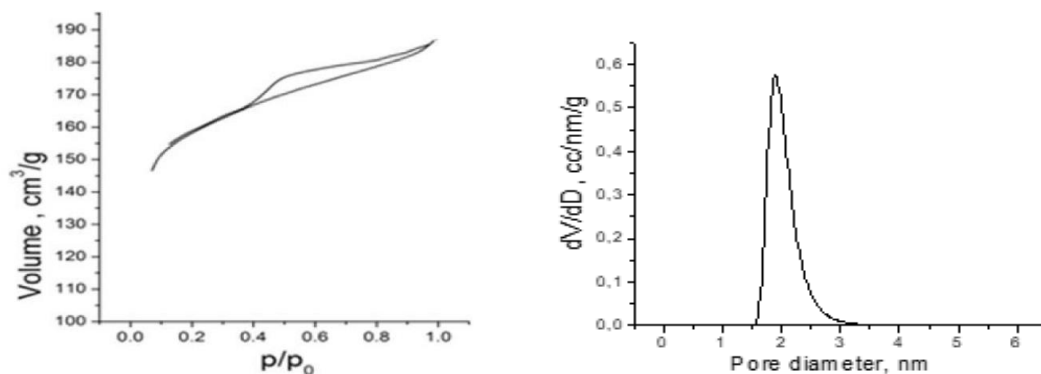
Фиг. 17. Разпределение на порите на въглен портокалови кори



Фиг. 18. Адсорбционна изотерма при 77 К на въглен от какаови люспи



Фиг. 19. Разпределение на порите на въглен от какаови люспи



Фиг. 20 Адсорбционна изотерма (а) при 77 К и разпределение на порите (б) на АВ от бананови кори.

Беше установено, че термохимичното преобразуване на лигноцелуозна биомаса (бананови и портокалови кори, какаови люспи) дава възможност за получаване на биоувъглен, както и течни суровини за биогорива и биохимикали.

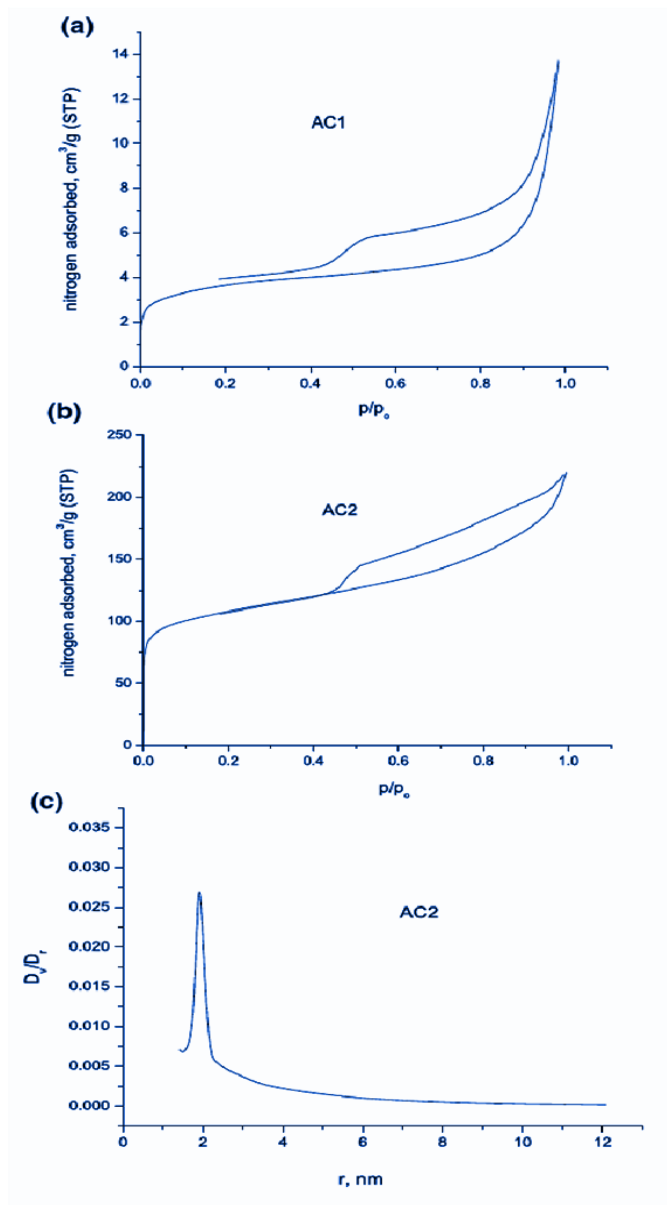
3.1.6. Характеристика на получения въглен от екстрахирани водорасли (ЕВ).

Суровината и полученият карбонизиран материал са изследвани с цел да бъде определен техният елементен състав и технически характеристики - влага и пепел.

Таблица 14. Елементен и технически анализ на ЕВ

ПРОБА	елементен анализ, wt%					технически данни wt%	
	С	Н	Н	С	О	Влага, W%	Пепел, А
изходна суровина	57.31	3.54	3.51	1.10	34.54	5.50	18.70
АВ от водорасли	71.88	2.17	2.32	1.32	22.31	5.40	23.80

Структурата на порите на получения карбонизиран материал (АС1) и след активирането му (АС2) при предварително определена оптимална температура се изследва чрез нискотемпературна азотна физисорбция при 77 К. Основните текстурни параметри от пробите са представени на Фиг. 21 и Таблица 14. Специфичната повърхност е изчислена чрез DFT метод.



Фиг. 21. Адсорбционни изотерми на карбонизиран материал AC1 (a); активен въглен AC2 (b) от водорасли; разпределение на порите за активен въглен от водорасли (c)

Изотермите на адсорбция се отнасят към комбиниран I/IV тип съгласно класификацията на Brunauer, Deming, Deming и Teller (BDDT), като се наблюдава ясно изразено „коляно“ при ниски стойности на относителното налягане (p/p₀).

Таблица 15. Текстури параметри на АВ от водорасли

Проби	Параметри				
	$V_{\text{micro}} \text{ cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{meso}} \text{ cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{micro}} \%$	$V_{\text{meso}} \%$	$S_{\text{BET}} \text{ m}^2/\text{g}$
Карбонизирани водорасли	0,0052	0,0067	43,7	56,3	13
АВ от водорасли	0,1512	0,1324	53,3	46,7	501

Данните в Табл. 15 показват, че активацията с водна пара води до значително увеличаване на обема на порите и площта на получения активен въглен. Трябва да се отбележи, че образуването на нови пори и развитието на нова повърхност се предотвратява от значителното минерално съдържание в суровината.

Подробен анализ на кислородсъдържащите функционални групи върху повърхността на пробата АВ след активиране на водни пари е показано в (Табл. 16).

Таблица 16. Кислородсъдържащи функционални групи върху повърхността на АВ от водорасли

Проби	Киселинни групи				Основни групи
	Карбоксилни	Лактони	Хидроксилни	Карбонилни	
АВ от водорасли	0,030	0,110	0,36	1,35	0,842

Анализът на Boehm показва, че повечето от повърхностните функционални групи са със слабо киселинен характер като присъстват и основни групи.

В прекурсора – биомаса от водорасли след получаване на биодизел има високо съотношение О/С. Това е свързано с високото съдържание на кислородсъдържащи съединения в суровината.

3.2. Получаване и характеризиране на въглеродни материали (ВМ) от полистиренови отпадъци и RDF. Възможности за приложение.

3.2.1. Характеризиране на ВМ от полистиренови отпадъци

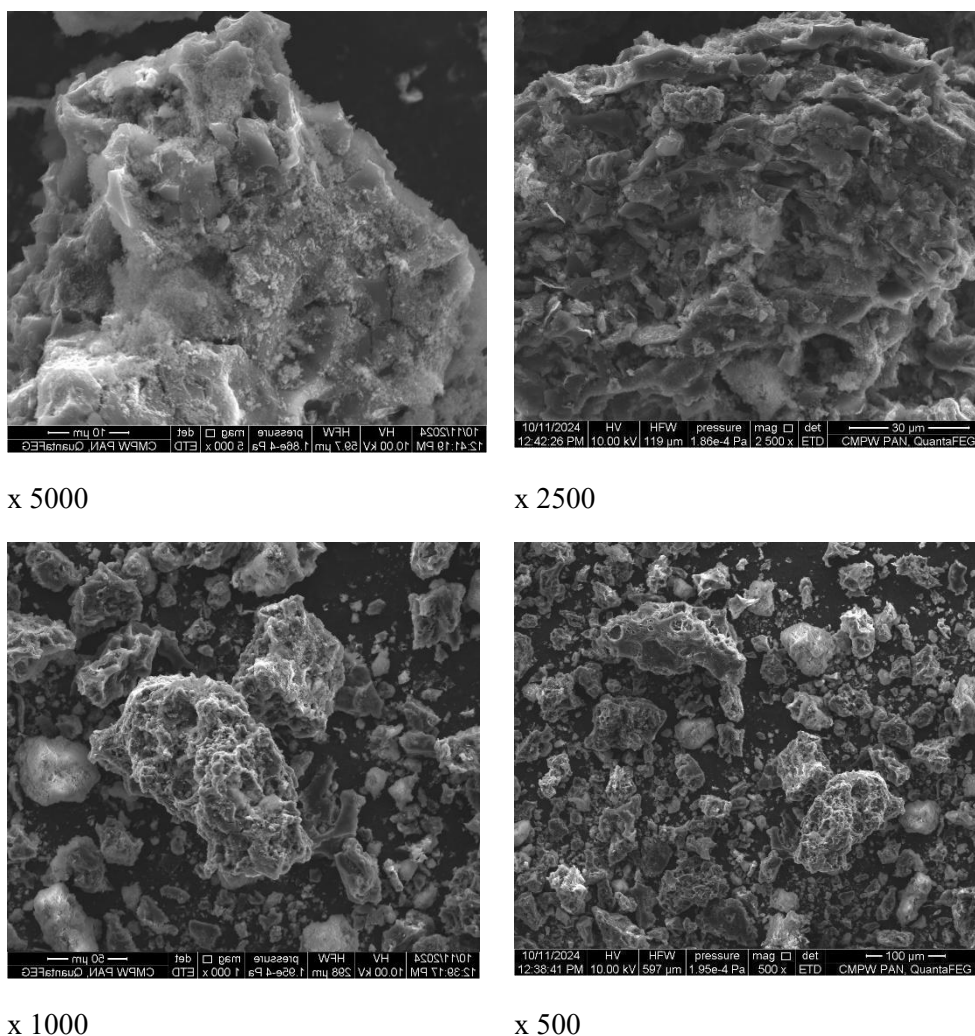
Въглероден материал е получен чрез термохимична обработка (пиролиза) на отпадъчна суровина – полистиренови опаковки (т. 2.2.7) и е означен като (АВ Х). Пиролизата на полистирен (PS) протича по механизъм на деполимеризация и при температури в интервала 350–450 °C води до висока степен на разграждане с образуване

на течни ароматни продукти, основно стирен, както и твърд въглероден остатък. В табл. 17 е представен елементният състав на получения материал.

Таблица 17. Елементен анализ на активен въглен АВ X

Проба	C %	H %	N %	S %
АВ X	79.78	0.46	0.29	0.57

На Фиг. 22 са представени SEM изображения на пробата АВ X.

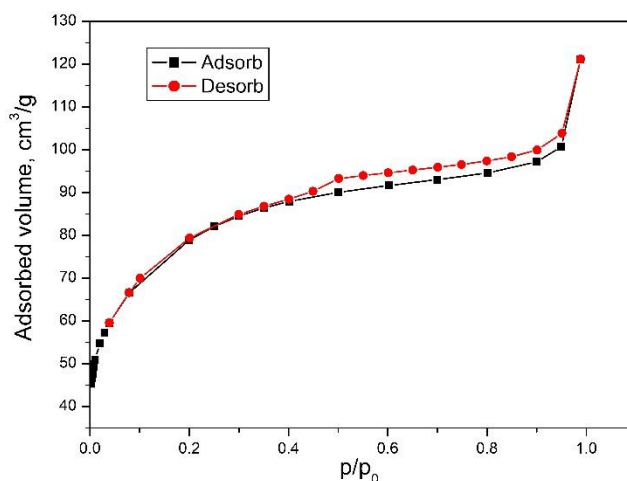


Фиг. 22. SEM на проба АВ X при различна степен на увеличение.

При пиролиза на полистирен (PS), материалът първоначално омеква, след това се разпенва от отделящите се летливи продукти и остава „грапави“, мехурести остатъци, разпада се на бучкообразни, неправилни форми. SEM изображението отлично улавя тази „пенообразна“ морфология. Това е характерно за PS-въглените, защото полистиренът няма естествена клетъчна структура, а при пиролиза летливите продукти формират

случайни кухини. В по-високо приближение SEM изображението разкрива силно разчленена, агрегатна морфология, характерна за активни въглени, формувани от пиролиза и последваща активация. Наблюдават се неправилни, ламеларни фрагменти и накъсани пластинковидни структури, които се подреждат в хаотични агрегати. Между тях са видими множество кухини, пукнатиноподобни отвори и разширени междупластови пространства. Тази морфология съответства на йерархична пореста система, в която макропорите функционират като транспортни канали, а между неправилно подредените графеноподобни слоеве се формират мезопори и микропори. Наблюдава се „разслоен“ турбостратичен вид.

Адсорбционно–десорбционните изотерми на изследвания активен въглен, определени по азот (77.4 К), са показани на Фиг. 23, а адсорбционно – текстурните им параметри, изчислени на тяхна основа, са дадени в табл. 18.



Фиг. 23. Нискотемпературна адсорбционна изотерма по азот (77.4 К) на активен въглен АВ X.

Азотната адсорбционно–десорбционна изотерма при 77 К показва ясно изразен тип IV, придружен от H4-тип хистерезисна примка. Този тип хистерезис е характерен за материали, съдържащи комбинация от микропори и слит-подобни (slit-like) мезопори, често срещан в активните въглени с графитоподобна морфология. Рязкото нарастване на адсорбцията при ниски относителни налягания ($P/P_0 < 0.1$) свидетелства за наличието на добре развити микропори, докато хоризонталната част и хистерезисът в междинния диапазон ($0.4-0.9 P/P_0$) са индикация за мезопореста структура, вероятно с цепнатиноподобна геометрия.

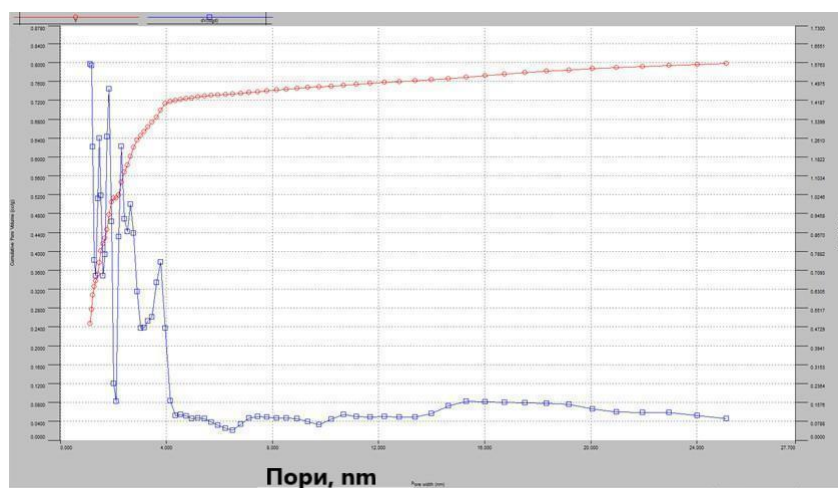
Таблица 18. Специфична повърхност и основни текстурни параметри на активен въглен АВ X

Проба	S_{BET} , m^2g^{-1}	V_{micro} , cm^3g^{-1}	V_{mezo} , cm^3g^{-1}	V_{macro} , cm^3g^{-1}	V_{total} , cm^3g^{-1} *	$V_{0.98}$, cm^3g^{-1}
АВ X	1382	0.424	0.284	0.317	1.0250	0.641

Данните в Табл. 18 показват добре развита и йерархично организирана пореста структура на проба АВ X, с ясно изразено участие както на микро-, така и на мезо- и макропори.

На първо място, високата специфична повърхност ($S_{\text{BET}} = 1382 \text{ m}^2/\text{g}$) е показател за силно развита порьозност и наличие на значително количество микропори. Това се потвърждава и от стойността на микропоровия обем ($V_{\text{micro}} = 0.424 \text{ cm}^3/\text{g}$), който представлява съществен дял от общия поров обем ($V_{\text{total}} = 1.025 \text{ cm}^3/\text{g}$), т.е. приблизително ~41%. Това предполага висока адсорбционна способност, особено към малки молекули.

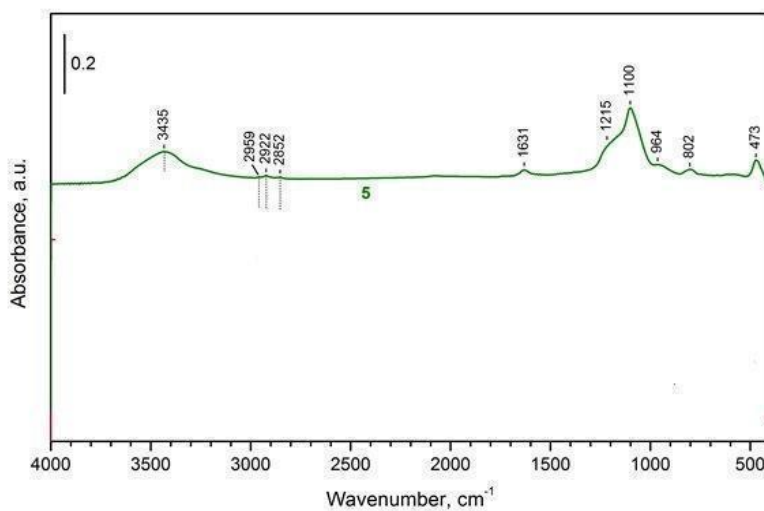
Мезопоровият обем ($V_{\text{mezo}} = 0.284 \text{ cm}^3/\text{g}$, ~28%) също е значителен, което е важно за улесняване на дифузията на адсорбата към активните центрове в микропорите. Наличието на макропори ($V_{\text{macro}} = 0.317 \text{ cm}^3/\text{g}$, ~31%) допълнително подпомага транспорта на вещества в обема на материала.





Фиг. 24. Разпределение на порите по размер (нанометри)

Пробата АВ Х се характеризира с йерархична микро–мезо–макропореста структура, която съчетава висока адсорбционна способност (поради микропорите) и добри транспортни свойства (поради мезо- и макропорите). FTIR спектърът на изследваният въглен е представен на (Фиг. 25).

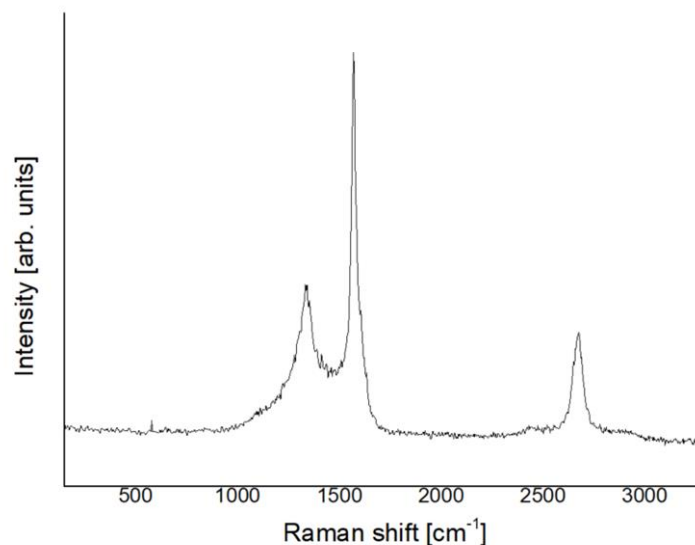


Фиг. 25. FTIR спектър на адсорбента АВХ

В спектъра не могат да бъдат категорично идентифицирани ивиците на повърхностни функционални групи, но може да се отбележи, че широкия пик при 3435 cm^{-1} , показва наличието на хидроксилни групи. Ивиците около 2950 cm^{-1} , се дължат на алифатни С-Н структури. Пиковите около 1630 cm^{-1} могат да бъдат свързани със стречинг вибрации на С=О връзка. Пикът при 1215 cm^{-1} се дължат на С-О връзки от естерни групи или лактони, а този при 1100 cm^{-1} на S=O връзка, вероятно от обработката със сярна киселина.

От анализа на FTIR спектъра може да се заключи, че окисляването с H_2SO_4 на прекурсора очаквано води до образуване на кислород-съдържащи функционални групи.

Структурата на ВМ е изследвана и чрез Раманова спектроскопия (Фиг. 26).



Фиг. 26. Раман спектър на проба АВ X

Рамановият спектър на изследвания въглероден материал (X) се характеризира с наличието на две ясно изразени ленти – D-лента при около 1350 cm^{-1} и G-лента при $\sim 1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, както и по-слабо изразена широка лента в областта около 2700 cm^{-1} (2D-лента). Съотношението на интензитетите I_{D/I_G} е сравнително високо, което показва значителна степен на структурна неупорядъченост и наличие на малки по размер графитоподобни домени. Това е характерно за т.нар. турбостратична структура, при която графеновите слоеве са разориентирани и слабо подредени в пространството.

Получените резултати от Раман анализа корелират добре с данните от адсорбционно-текстурния анализ, показващи висока специфична повърхност и добре развита пореста структура. Рамановият спектър потвърждава, че изследваният материал представлява силно дефектен, турбостратичен въглерод с ниска степен на кристалност и добре развита мрежа от sp^2 -хибридизирани домени, което е предпоставка за висока адсорбционна активност и потенциално приложение в адсорбционни и каталитични процеси.

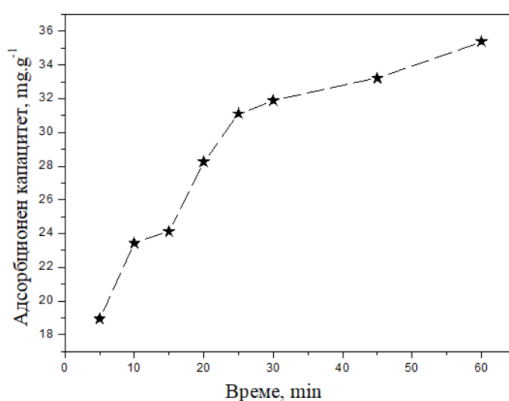
3.2.2. Приложение на АВ X за очистване на води от текстилно багрило Drimaren Red (DrR).

Полученият активен въглен АВ X е с висока специфична повърхност, което предполага неговата ефективност при адсорбция на органични съединения от водни разтвори.

Промяната в концентрацията на багрилото в разтворите е проследено чрез UV VIS спектрофотометър, като абсорбцията бе измерена при дължина на вълната $\lambda = 548 \text{ nm}$.

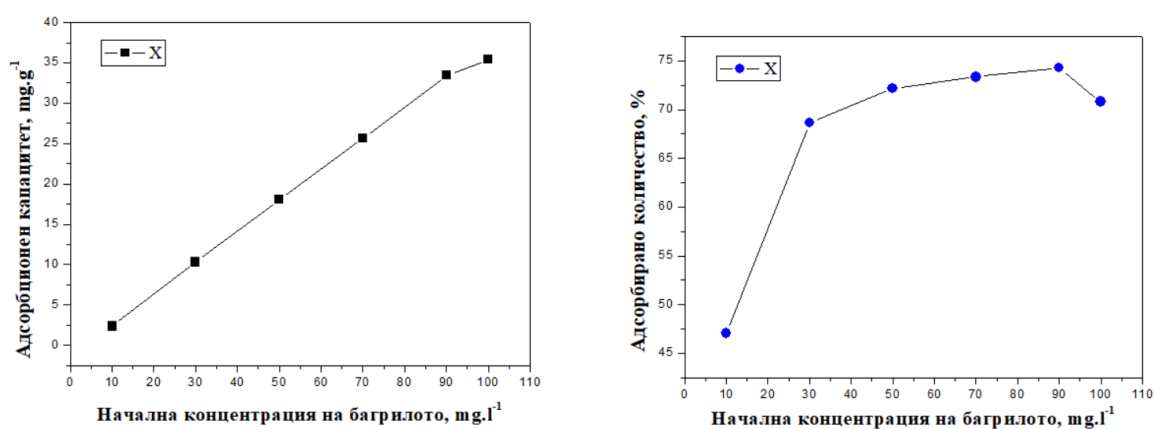
Количеството адсорбирано багрило (адсорбционен капацитет) е изчислено по зависимост (1), т. 3.1.4.

При провеждането на адсорбционните изследвания е определено времето, необходимо за достигане на адсорбционно равновесие, при най-високата използвана концентрация на замърсителя ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). За тази цел е извършен кинетичен анализ, при който е проследена промяната на сорбционния капацитет във времето.



Фиг. 27. Кинетика на адсорбция на DrR от воден разтвор с адсорбент АВ X

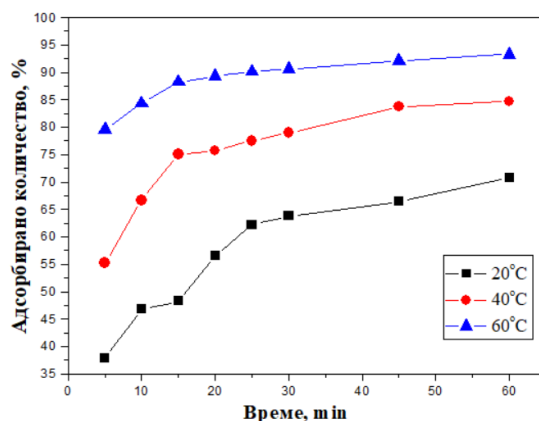
Промяната на адсорбционния капацитет във времето показва бързо нарастване през първите 20–30 min, последвано от постепенно изравняване на кривата (Фиг. 27).



Фиг. 28. Влияние на концентрацията на багрилото върху адсорбционния капацитет и степента на очистване

Експерименталните данни показват (Фиг. 28), че с увеличаване на началната концентрация на багрилото адсорбционният капацитет на адсорбента нараства почти линейно, което е индикация за наличието на свободни активни центрове и ефективно задържане на молекулите при по-високи концентрации.

В допълнение към влиянието на началната концентрация върху адсорбционния процес, беше изследвано и влиянието на температурата върху кинетиката на адсорбцията.



Фиг. 29. Ефект на температурата върху адсорбираното количество реактивно багрило

Експерименталните данни (Фиг. 29) показват, че с увеличаване на времето процентът на адсорбираното количество нараства до достигане на почти постоянни стойности, което свидетелства за установяване на адсорбционно равновесие. Наблюдава се ясно изразено влияние на температурата – при 60°C се отчита най-висок адсорбиран процент. Това поведение показва, че повишаването на температурата ускорява процеса на адсорбция и повишава степента на задържане на багрилото, което е индикация за ендотермичен характер на адсорбционния процес.

Адсорбционният капацитет на изследвания въглероден материал се увеличава с повишаване на началната концентрация на багрилото Dremaren Red във водния разтвор и достига стойност от 35 mg/g, което свидетелства за добър потенциал на материала за пречистване на водни среди.

Моделирането на кинетичните данни показва, че процесът се описва най-добре с уравнението на псевдо-втори порядък, което насочва към хемосорбционен механизъм, включващ обмен на електрони или образуване на химични връзки между адсорбат и адсорбент.

Материалът от отпадъчна пластмаса демонстрира най-висока графитизация, най-добра електропроводимост, което предполага голям потенциал за приложение в каталитични и електрохимични системи, което предстои да бъде изследвано.

3.2.3. Характеризиране на адсорбенти на базата на RDF.

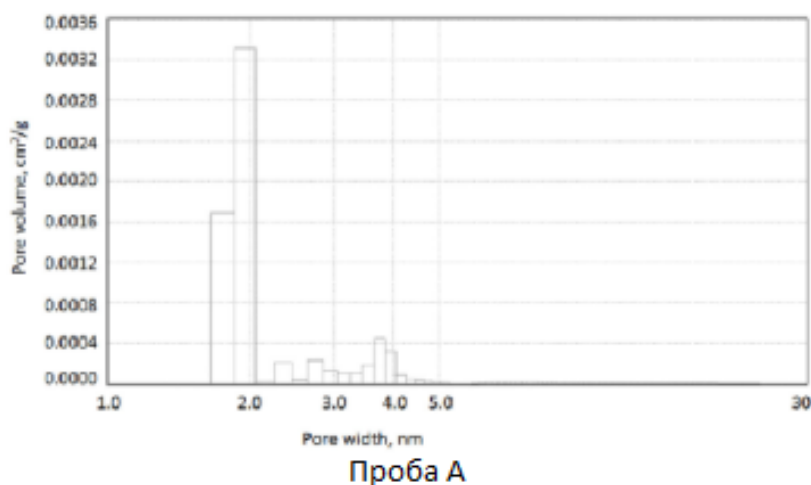
Азотна физисорбция на адсорбент от RDF.

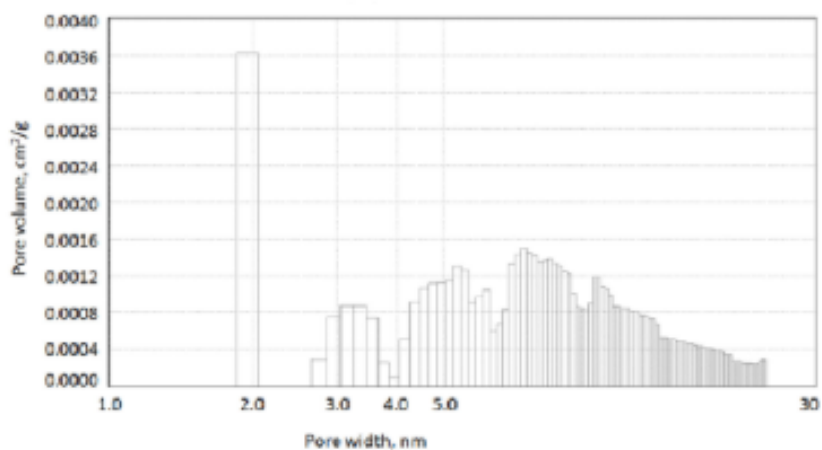
Полученият адсорбент на база RDF е анализиран чрез нискотемпературна адсорбция на азот. Данните в Табл. 19 и Фиг. 30 показват, че по отношение на текстурните параметри са получени задоволителни резултати (пореста текстура и разпределение на размера на порите) на въглеродните адсорбенти, получени чрез пиролиза. Всички проби се характеризират с умерена специфична повърхност (300–750 m²/g) и наличие на микро- и мезопори. Поради специфичния характер на синтеза на въглеродна пяна, беше необходимо да се използва активиране с водна пара (хидропиролиза), за образуване на микро- и мезопори и по-висока повърхност.

Таблица 19. Текстурни параметри на използваните адсорбенти.

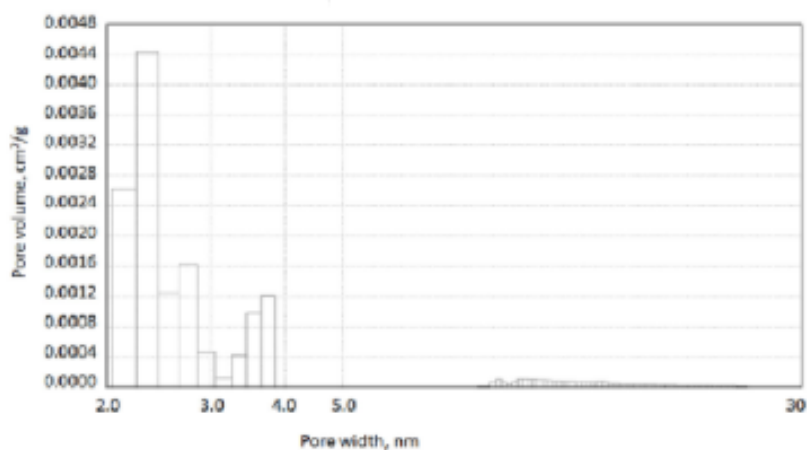
Проба	S _{ВЕТ} m ² /g	V _{micro} cm ³ /g	V _{meso} cm ³ /g	ЙЧ mgI/g
Адсорбент А	374	0,148	0,030	430
Адсорбент В	320	0,128	0,005	390
Адсорбент С	285	0,108	0,006	345
Адсорбент D	768	0,260	0,003	850

На Фиг. 30 е представено разпределението на порите по размер на образците ВМ, получени от RDF, определено по DFT метод.

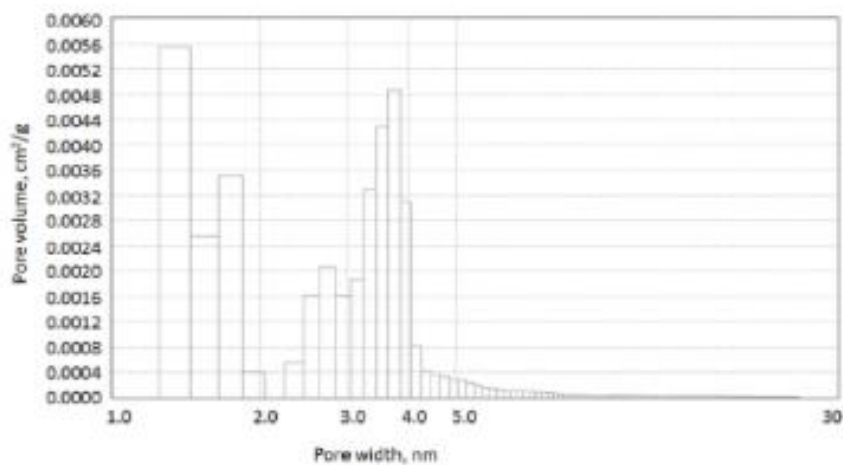




Проба В



Проба С



Проба D

Фиг. 30 Разпределение на порите DFT метод при образците AB от RDF.

Разпределението на порите в четирите въглеродни материала показва ясно изразени различия в тяхната структура. Проба „А“ притежава най-тясното и еднородно разпределение, при което обемът на порите е концентриран почти изцяло около 2–2.3 nm,

а наличието на по-широки пори е минимално. Това разкрива мономодална структура с висока степен на равномерност. В проба „В“ се наблюдава значително по-широко и комплексно разпределение, съдържащо едновременно тесни пори около 2 nm, както и значително количество мезопори в диапазона 3–6 nm и удължена опашка към размери до около 30 nm, което е характерно за ясно изразена йерархична пореста структура (многостепенна, взаимосвързана порестост, обхващаща различни дължини – от нано- до микро- и макрониво). Проба „С“ съчетава основен максимум в областта 2–2.5 nm с вторична група пори между 3 и 4.5 nm, без да проявява съществено разширяване към по-големи размери; така структурата му е бимодална, но не толкова йерархична, колкото при проба „В“. В образец „D“ се наблюдава най-развитата и обемна пореста мрежа, състояща се от няколко ясно разграничими групи пори – тесни, в областта 1.5–2.5 nm, добре оформен втори максимум около 3–4 nm и слабо изразена, но продължителна опашка към по-големи размери и същевременно притежава най-висок обем на порите.

3.2.4. Характеристика на активен въглен получен от битумна хидроизолация (БХИ)

Резултатите са представени в Табл. 20.

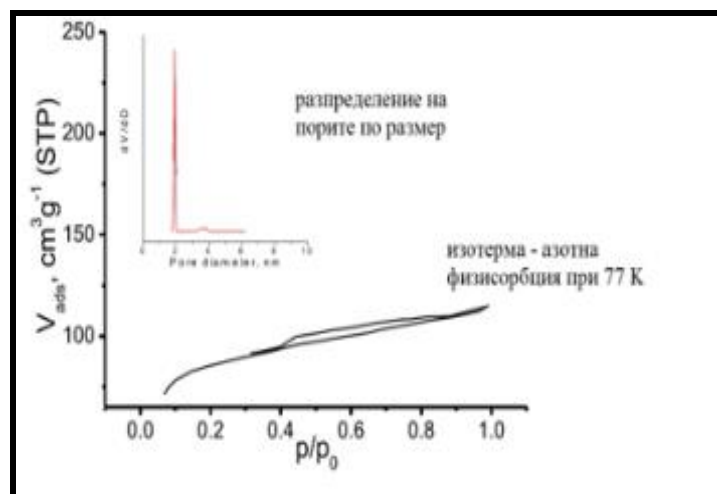
Таблица 20. Елементарен анализ на АВ от БХИ.

Sample	C, wt. %	C, mol	H, wt. %	H, mol	N, wt. %	N, mol	S, wt. %	S, mol
RDF (BW)	47.1	3,925	2.25	2.25	4.2	0.3	2.3	0.07

Текстурните свойства на адсорбентите са изследвани чрез адсорбция-десорбция на N₂ при -196 °C. Преди измерването пробите се нагряват при 300 °C в продължение на 4 h, за да се отстранят летливите компоненти и влага.

Таблица 21. Специфична повърхност и обем на порите на АВ от БХИ

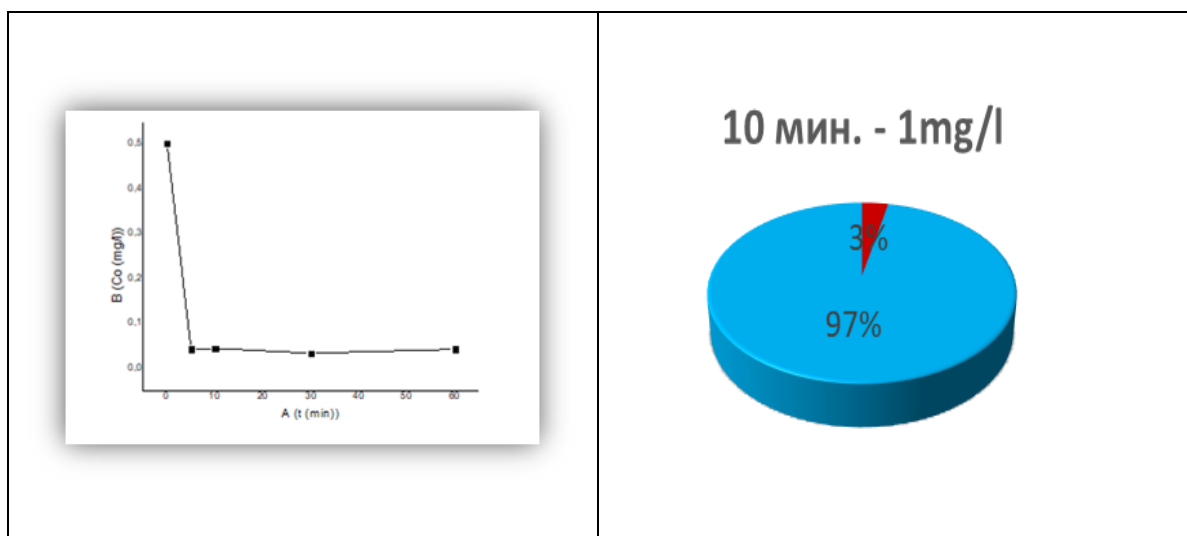
Проба	$S_{\text{ВЕТ}}$ m^2g^{-1}	V_{total} , cm^3g^{-1}	V_{micro} , cm^3g^{-1}	V_{mezo} , cm^3g^{-1}	V_{macro} , cm^3g^{-1}
РДФ	713	0.122	0.097	0.019	0.006

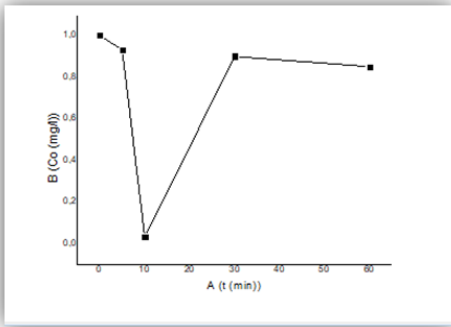


Фиг. 31 Адсорбционна изотерма и разпределение на порите

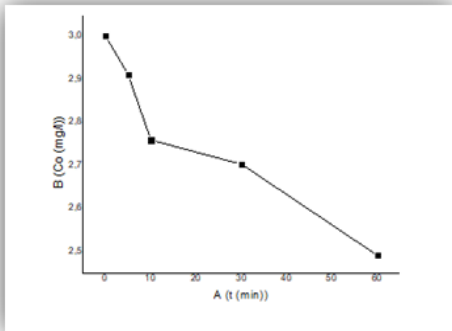
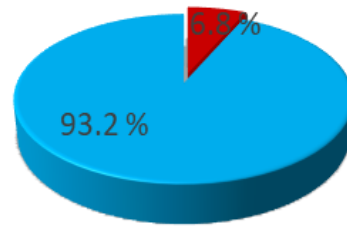
От данните в Табл. 21 и Фиг. 31 се наблюдава преобладаване на микропорите с обем от $0,097 \text{ cm}^3/\text{g}$, което потвърждава нанопорестата структура на адсорбента. Поривият обем е изчислен чрез метода на Дубинин-Радушкевич, докато обемът на макропорите е определен като разлика между общия обем на порите и сумата от микропоровия и мезопоровия обем. Моларното съотношение въглерод към водород, изчислено като $3,95 / 2,25 = 1,756$, дава информация за степента на карбонизация на материала.

Проведени са експериментални изследвания, целящи да оценят приложимостта на получения адсорбент за пречистване на води от различни багрила, като метилоранж и бромтимол блу, резултатите са представени на Фиг. 32.

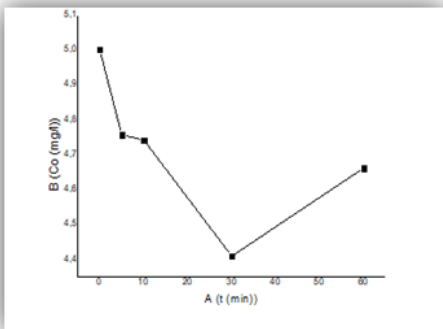
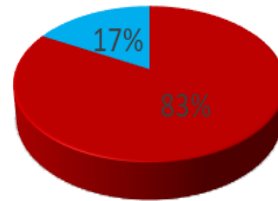




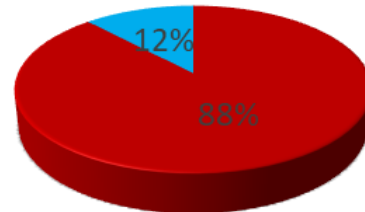
30 мин. - 0,5 mg/l

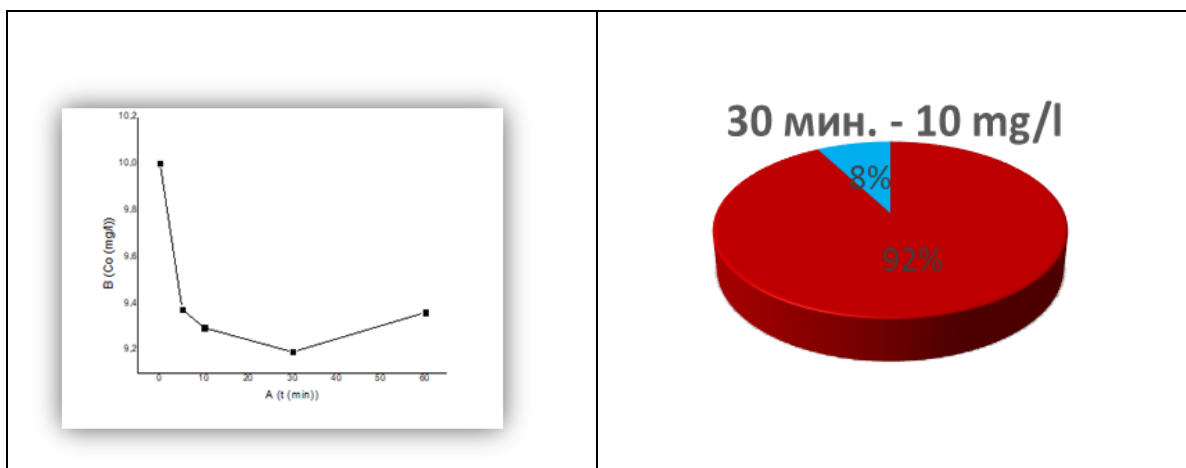


60 мин. - 3 mg/l



30 мин. - 5 mg/l

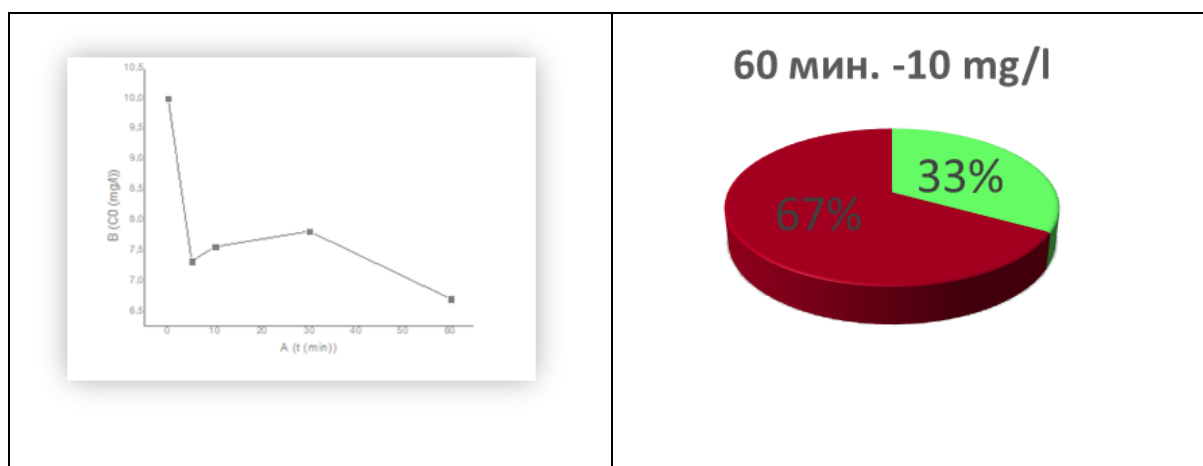


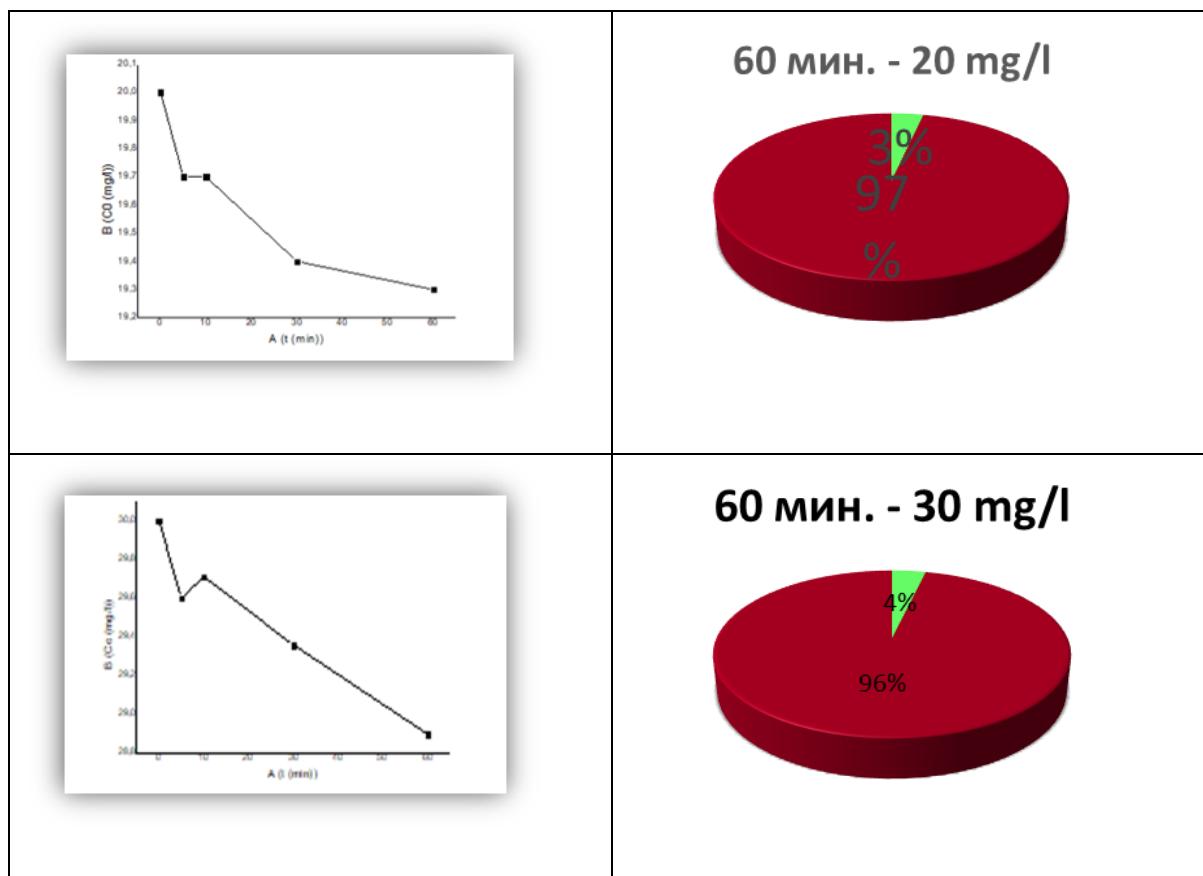


Фиг. 32 Адсорбция на метилоранж

Метилоранжът показва типично поведение за анионни моноазобагрила със сулфонатни групи при адсорбция върху активен въглен. Получените експериментални данни показват (Фиг. 32), че активният въглен проявява висока адсорбционна способност към метилоранж, като процесът протича интензивно през първите 10–20 минути, след което се наблюдава изравняване и достигане на адсорбционно равновесие. При ниски начални концентрации (0.5–1 mg/L) степента на адсорбция е максимална (над 93–97%), което показва наличието на голям брой свободни активни центрове и ефективно задържане на багрилото. Наблюдаваният спад в адсорбционната ефективност е характерен за системи, описвани добре чрез изотерма на Langmuir.

Резултатите потвърждават, че механизмът на задържане е предимно физична адсорбция с бърза кинетика, определяна от външна дифузия, последвана от достигане на равновесие. Полученото поведение е типично за анионни азобагрила, адсорбирани върху активен въглен.





Фиг. 33. Адсорбция на Bromthymol Blue (БТБ)

Резултатите, представени на Фиг. 33 показват, че с увеличаване на началната концентрация на багрилото, ефективността на процеса силно намалява. При 10 mg/L адсорбцията е ограничена, но забележима (около 30%). При 20 mg/L тя спада до едва 9%, а при 30 mg/L достига минимални стойности от 4%, което показва почти пълно насищане на адсорбента.

Това поведение е характерно за сулфоталейнови багрила с по-големи молекули, какъвто е Bromthymol Blue. Поради значителните си размери и пространствена обемност, молекулата прониква трудно в микропорите на активния въглен и заема ограничен брой мезопори. Резултатите показват, че адсорбционното поведение на БТБ е значително по-ограничено в сравнение с метилоранж и е доминирано от кинетични и структурни ограничения на дифузията на багрилото в порите на въглена.

3.2.5. Синтез и характеризиране на въглеродна пяна на базата на въглищен катран и фурфурал.

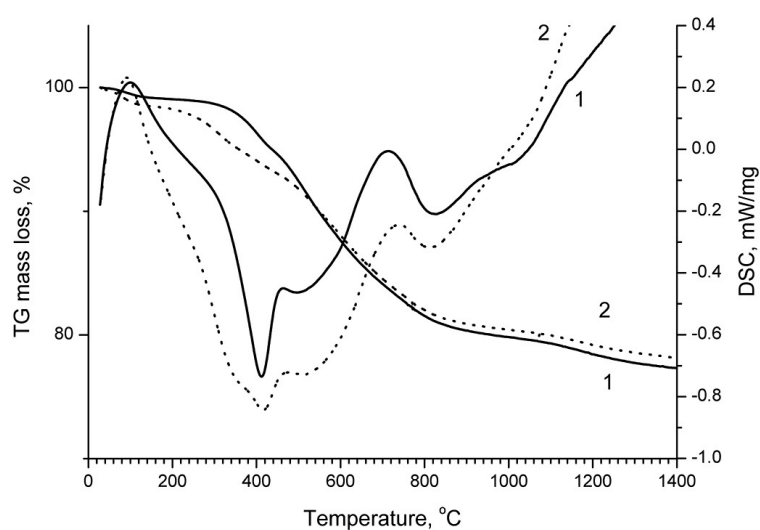
Получените проби от въглеродна пяна са охарактеризирани с XRD, сканираща електронна микроскопия, TEM и EDS, TG, DSC анализи и елементен анализ. Предложеният нов, по-малко енергоемък метод на синтез дава възможност за получаване на въглеродна пяна с много добри физико-химични свойства.

Елементен анализ

Таблица 22. Елементен анализ на проби въглеродна пяна, синтезирани чрез третиране с HNO_3 и H_2SO_4 от смеси, съдържащи 50% въглищен катран и 50% фурфурал.

Проба	C	H	N	S	O	C/H
	wt%					
CFFS50	89.32	1.81	0.63	1.42	6.82	4.11
CFFN50	84.31	1.94	2.72	0.57	10.46	3.62

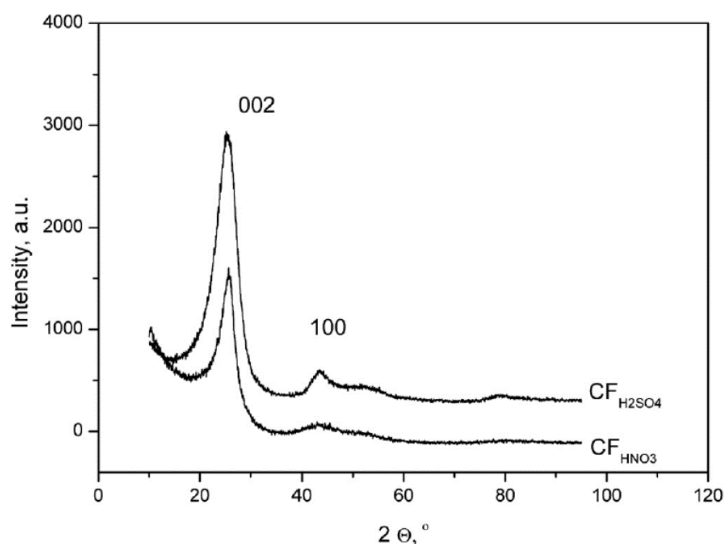
Проведен е **термичен анализ** на пробите въглеродна пяна чрез термогравиметричен анализ (TG) и диференциална сканираща калориметрия (DSC). Резултатите са представени на Фиг. 34.



Фиг. 34 TG и DSC анализ (екзо-ефектите са надолу) на проби от въглеродна пяна, синтезирани чрез третиране с HNO_3 (1) и H_2SO_4 (2) от смеси, съдържащи 50% въглищен катран и 50% фурфурал.

Рентгеноструктурен анализ на въглеродна пяна.

Получените резултати показват, че структурата на получената въглеродна пяна зависи силно от химичния състав на прекурсора и метода на синтез.

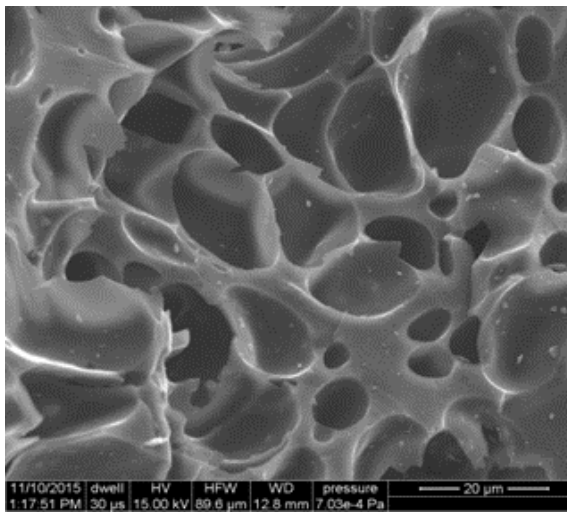


Фиг. 35 Рентгеноструктурен анализ на получената въглеродна пяна

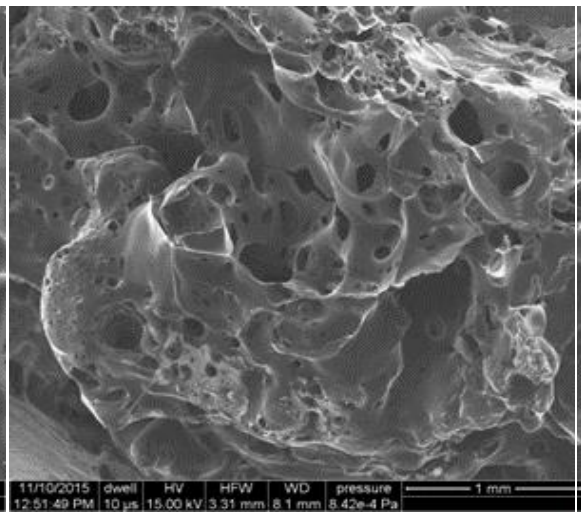
В рентгенограмата на CFFS се детектира силно интензивен тесен пик (002), който отговаря на междуплоскостното разстояние в решетката на въглерода – това е ясна индикация за сравнително високата степен на графитизация и за наличие на добре подредена структура – за разлика от образеца, получен от пек модифициран с азотна киселина. След активация на образците въглеродна пяна във всички случаи се получава по-неподредена структура, което съответства на леко разширяване на пиковете 002 (при $2\theta = 24^\circ$) и 100 (при $2\theta = 44^\circ$) в рентгенограмите.

Сканираща електронна микроскопия (SEM) на въглеродна пяна

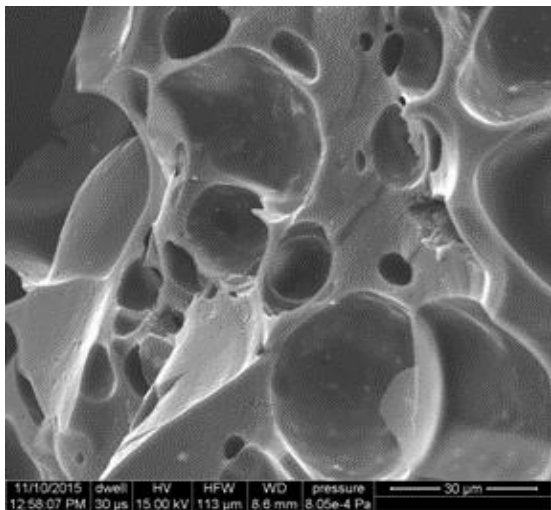
За изследване на морфологията на образците чрез SEM, бе използван електронен микроскоп FEI Quanta 250 FEG.



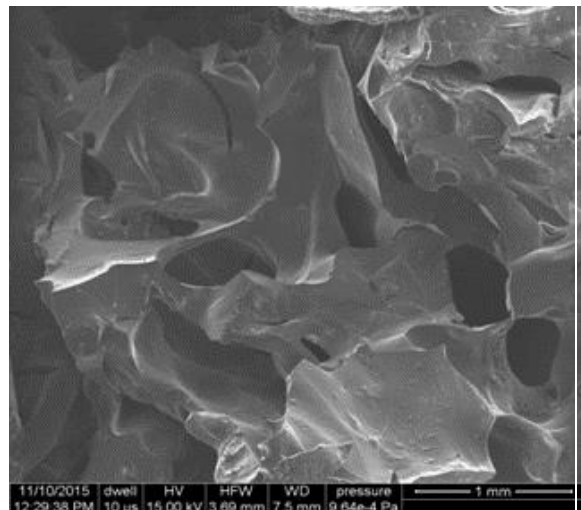
1



2



3



4

Фиг. 36 Електронно-микроскопски снимки на проби въглеродна пяна получени от смес от каменовъглен пек и фурфурол (1:1,5), модифицирани с HNO_3 (1 и 2) и H_2SO_4 (3 и 4).



А



Б

Фиг. 37 Фотографски снимки на пробите въглеродна пяна. (А) –след обработката със H_2SO_4 и (Б) след обработката с HNO_3 .

Резултатите от SEM показват, че въглеродната пяна от пек модифициран с HNO_3 се характеризира със сравнително еднакви макропори с размер 200–250 μm , докато при въглеродната пяна от пек модифициран със H_2SO_4 се детектират отворени макропори с размер 300–350 μm . На електронно-микроскопските снимки ясно се забелязват микропукнатини, характерни за висококачествена въглеродна пяна. Тези микропукнатини се образуват основно между графитните слоеве, успоредни на стените на макропорите, особено в пространството между макропорите. Не се забелязват големи пукнатини върху стените на макропорите на получените от нас образци въглеродна пяна.

3.3. Получаване на катализатори на базата на активен въглен от бадемови черупки.

3.3.1. Характеризиране на АВ и катализатори.

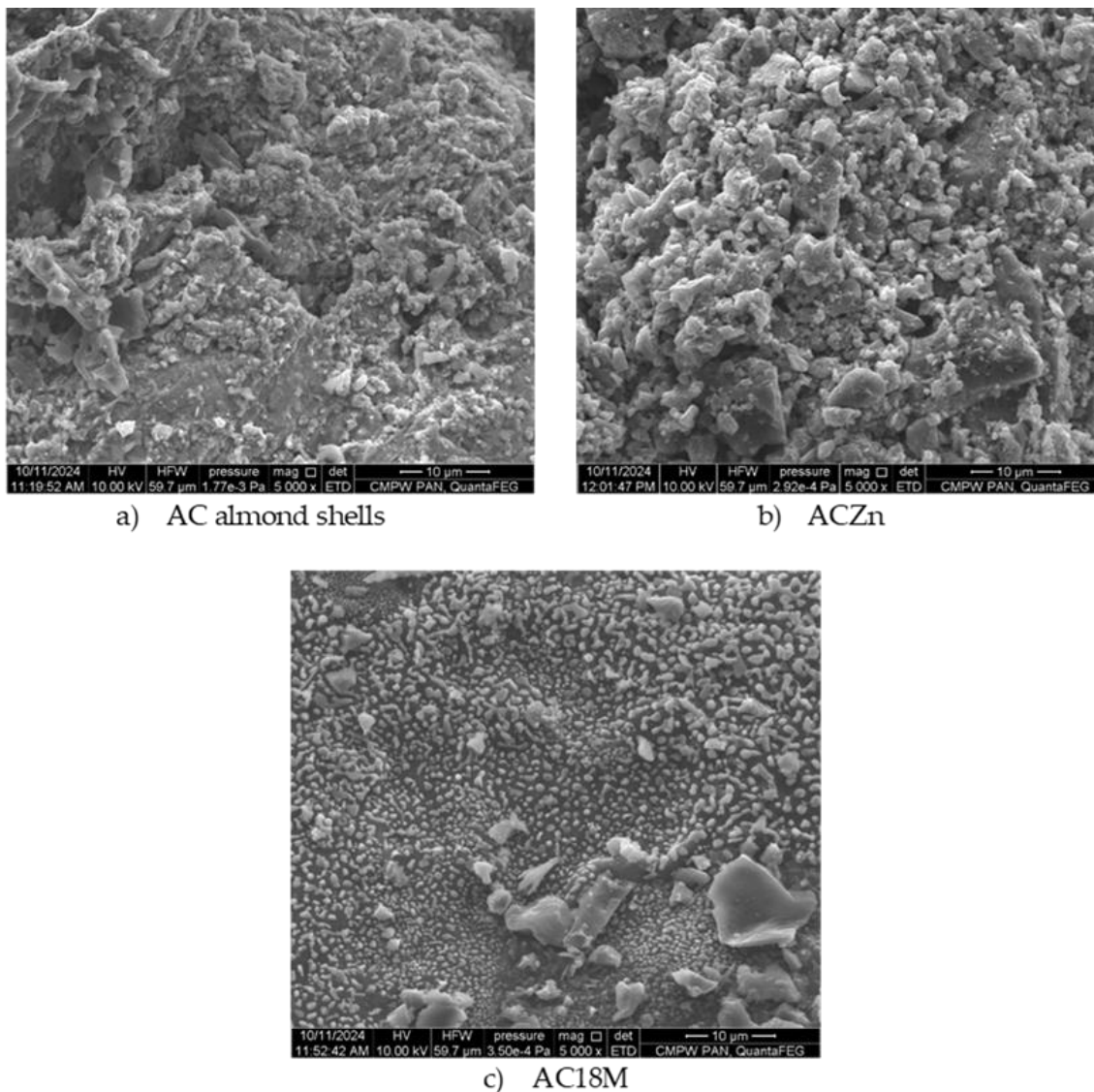
Елементният анализ на бадемовите черупки показва, че те съдържат около 50 % С, 5.3 % H_2 , 0.8 % N_2 и минимално количество сяра. Техническият анализ на пробата показва значително количество летливи вещества (73 %) и минимално съдържание на пепел.

Таблица 23. Елементен и технически анализ на прекурсор, АВ и катализатори ACZn и AC18

Проба	Елементен анализ (суха маса)				Технически анализ (суха маса)	
	C, %wt	H, %wt	N, %wt	S, %wt	Vol. Mat, %wt	Ash, %wt
бадемови черупки	49.59	5.32	0.8	0.1	72.91	1.36
AC	84.6	1.82	0.65	0.05	10.40	3.93
AC18M	82.06	1.42	0.60	2.52	10.23	3.32
ACZn	78.19	1.70	0.30	0.04	11.54	5.44

Морфологията на активния въглен (AC) и катализаторите (ACZn и AC18) беше наблюдавана с помощта на сканиращ електронен микроскоп (SEM). Фиг. 38 показва морфологията на повърхността на получения активен въглен от бадемови черупки и

функционализираните проби след обработка с Zn и сярна киселина (18M). В резултат на хидропиролизната обработка на бадемовите черупки, полученият активен въглен се характеризира с повърхност с пори с различни форми и размери. След химическо активиране и модифициране на пробата с $ZnCl_2$, Zn частиците се отлагат главно върху повърхността на въглена, придавайки грапава повърхност на пробата.



Фиг. 38 SEM на АВ от бадемови черупки А), ACZn В), AC18M С)

По време на функционализирането на активния въглен със сярна киселина, взаимодействието между киселината и повърхностните въглеродни атоми води до изглаждане на ръбовете на повърхността. Тези резултати съответстват на текстурните характеристики, наблюдавани в пробите, както е представено в Табл. 23 и Фиг. 38 .

Енергийно-дисперсионен рентгенов анализ (EDX) е използван за определяне на елементния състав на модифицирания активен въглен с $ZnCl_2$, по-специално съдържанието на Zn. Резултатите показват, че съдържанието на метални частици е 4,47%,

което показва, че по време на етапа на импрегниране/активиране само около 50% са останали върху катализатора.

Специфичната повърхност, изчислена съгласно теорията на Brunauer–Emmett–Teller (BET), общият обем на порите, диаметърът на порите и разпределението на размера на порите са определени чрез Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) за активния въглен и катализаторите, използвайки N₂-физиосорбционен анализ (Табл. 24, Фиг. 39). Резултатите показват, че повърхностната площ и общият обем на порите на ACZn са с по-високи стойности (604 m²g⁻¹ и 0.30 cm³g⁻¹) и това вероятно се дължи на активацията при обработката с цинковия хлорид, в сравнение с AC (452 m²g⁻¹ и 0.22 cm³g⁻¹). При каталитичните реакции високата специфична повърхност на микропорестите материали осигурява голям брой активни центрове за взаимодействие с реагентите. Катализаторът ACZn притежава микро-мезопореста структура, при която малките канали и кухини увеличават специфичната повърхност и улесняват достъпа на реагентите (глюкозни молекули с размер 0,9–1 nm) до активните метални частици. Мезопорите, от своя страна, подобряват транспорта на реагенти и продукти, като намаляват дифузионните ограничения.

Специфичната повърхност на получения материал след сулфониране на изходния материал AC намалява незначително (от 452 на 441 m²g⁻¹), вероятно поради разрушаването на част от мезопорите от повърхността на AC, но целта на сулфонирането е да се образуват активни центрове на Brønsted върху повърхността на материала.

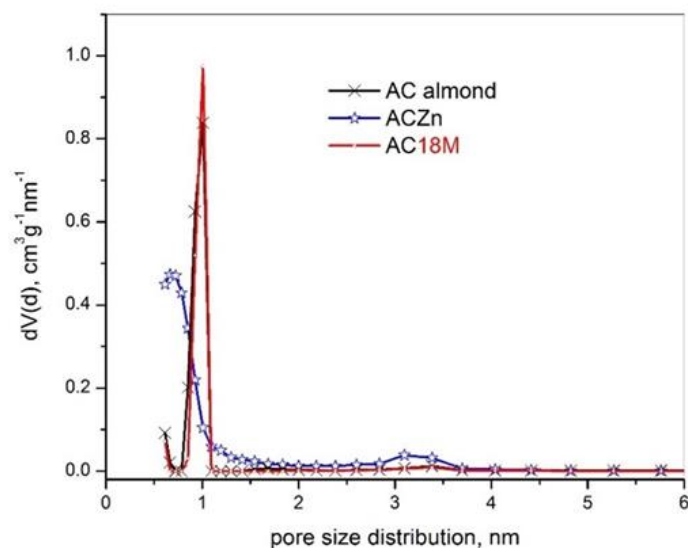
Таблица 24. текстурни свойства на пробите AB и катализатори ACZn и AC18M.

Текстурни свойства	AC	ACZn	AC18M
Специфична повърхност (S_{BET} , m ² g ⁻¹)	452	604	441
Общ обем на порите (V_{tot} , cm ³ g ⁻¹)	0.22	0.30	0.22
Микропори(V_{Mic} , cm ³ g ⁻¹)	0.149	0.197	0.144
Мезопори(V_{Mes} , cm ³ g ⁻¹)	0.072	0.106	0.068
QSDFT Диаметър на порите (nm)	1.01	0.67	1.01

Обемът на микропорите в трите проби, спрямо общия обем на порите, варира в тесни граници (65-67%).

Катализаторът, активиран с $ZnCl_2$, показва около 44% намаление на средния диаметър на порите в сравнение с изходния активен въглен АС и модифицирания АС18М, вероятно поради навлизането на цинкови частици в порите по време на импрегнирането.

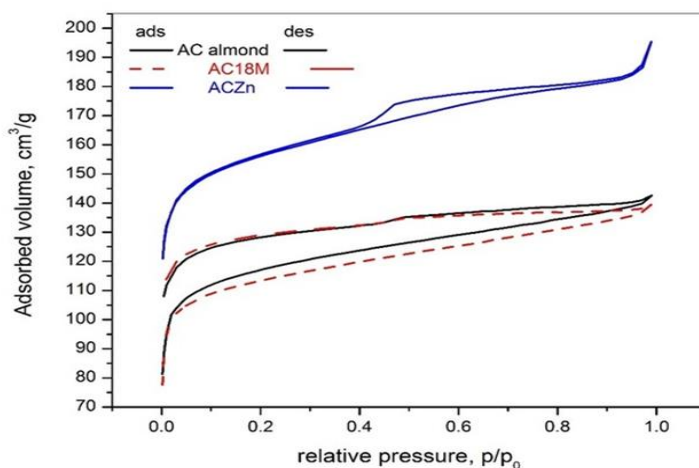
Разпределенията на размера на порите, получени от QSDFT, са представени на Фиг. 37.



Фиг. 39. Разпределение на размера на порите на изходния активен въглен и катализаторите АС18М и АСZn.

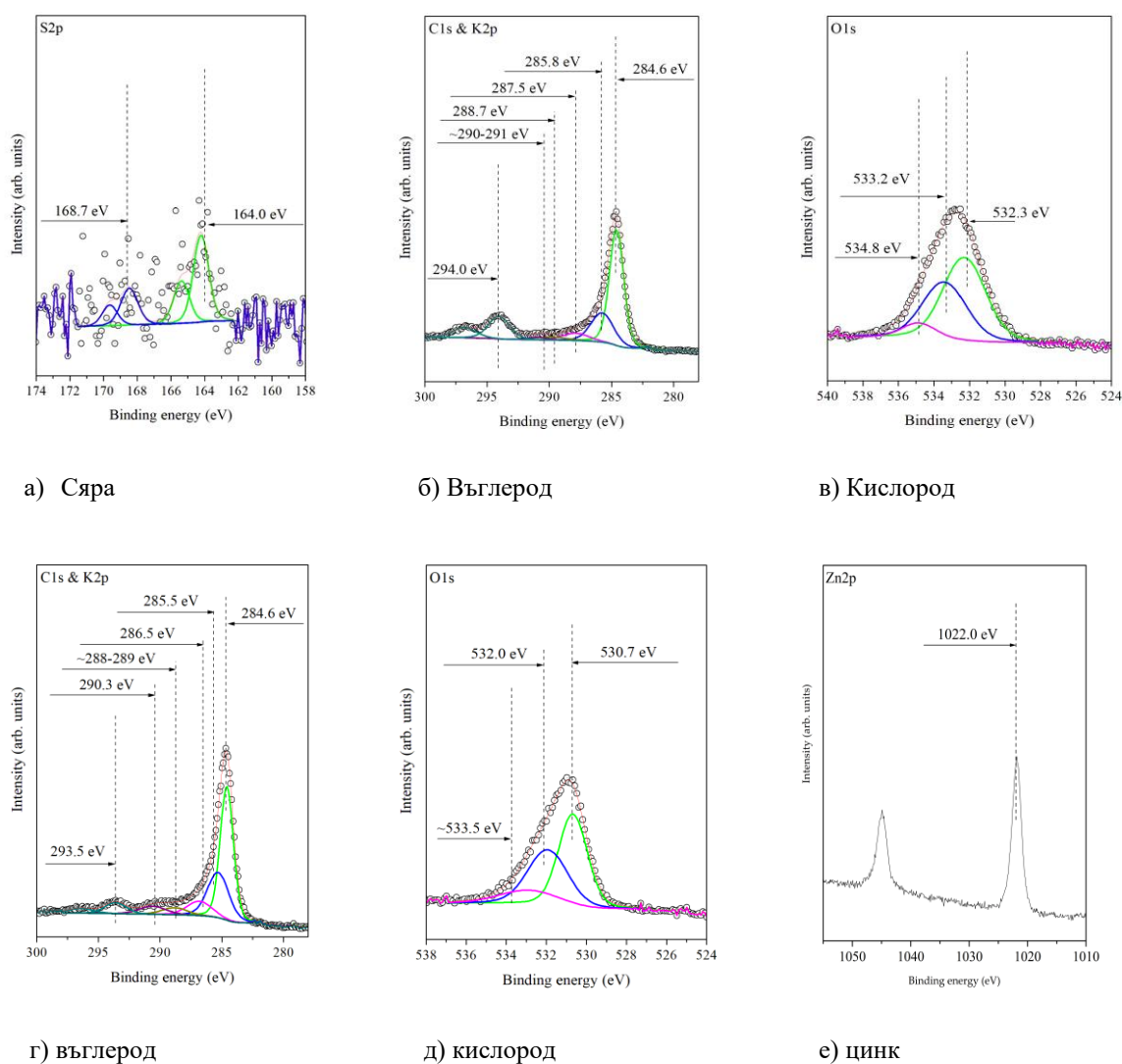
Катализаторът, модифициран с цинк, се характеризира предимно с микропори по-малки от 0,8 nm и мезопори с размер приблизително 3 nm.

Текстурните характеристики на активния въглен (АС) и синтезираните образци АСZn и АС18М бяха определени чрез анализ на изотерми на адсорбция на азот. Получените изотерми на адсорбция–десорбция на азот са представени на Фиг. 40



Фиг. 40. N_2 -физсорбционен анализ на активен въглен AC и катализатори ACZn, AC18M.

Повърхностната химия на получените катализатори е характеризирана чрез XPS спектроскопия. Енергиите на свързване (BE) на активните въглени при този метод зависят от тяхната химическа структура и вида на функционалните групи, присъстващи на повърхността. Резултатите от рентгено-фотоелектронния спектроскопски анализ (XPS) потвърдиха наличието на SO_3H групи в резултат на повърхностната функционализация на AC със сярна киселина. XPS анализът (Фиг. 41) показва ясно определени компоненти на серните съединения върху повърхността на материала. Сулфоксидните групи се наблюдават при енергия на свързване 164,2 eV, докато сулфоново-киселинните функционални групи са идентифицирани при 168,5 eV.



Фиг. 41. XPS спектър на катализатор AC18M (а-в) и ACZn (г-д).

Резултатите от C1s XPS спектрите на двете проби (Табл. 25) показват основни пикове с енергии на свързване, които съответстват на sp^2 и sp^3 въглерода, както и на кислородсъдържащите функционални групи, съответно: C-O, C=O, O-C=O. За катализатора ACZn се наблюдава количество въглеродни функционалности - общ C: 68,7% (повърхностни атомни концентрации, %at.). Резултатите доказват, че химичното функционализиране както с $ZnCl_2$, така и със сулфониране, води до повишено съдържание на кислород във въглеродния материал.

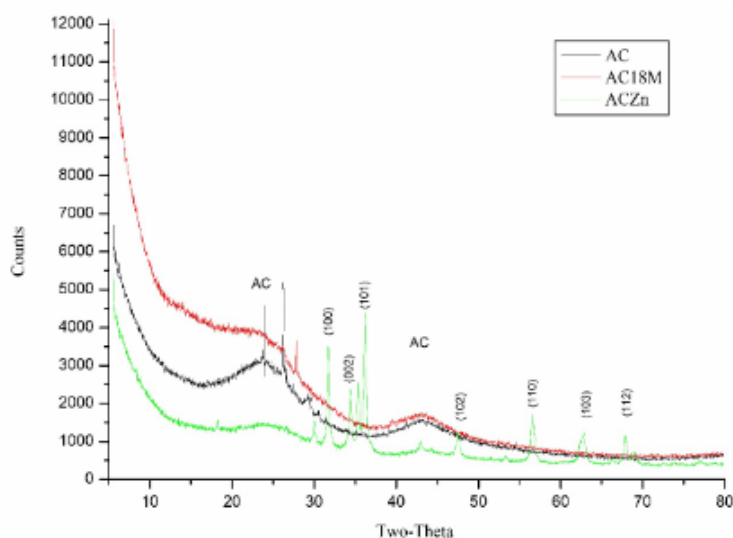
Съдържание на Zn се наблюдава очаквано в катализатора, импрегниран с цинк (6,8%). Спектрите на ACZn показват типичния дублет на $Zn2p$, появяващ се при 1045 и 1021.9 eV (Фиг. 41e). Тези сигнали съответстват на цинк в ZnO мрежата с вюрцитна структура. Сигналят, съответстващ на кислорода в ZnO мрежата, е при 530.5 eV.

Таблица 25. Резултати от рентгено-фотоелектронния спектроскопски анализ (XPS).

Проба		ACZn	AC18M
S 2p	BE, eV	% At конц.	% At конц.
S(=O) ₂	164.2	n.d.	0.3
-SO ₃ H	168.5	n.d.	0.1
C 1s			
C-C (sp^3)	284.6	35	46.3
C-O	285.5	18.9	18.3
C=O	287	6.9	5.4
O-C=O	289	3.5	2.9
π - π	291	4.2	1.6
Общо C %At Conc	C 1s	68.7	74.4
O 1s			

Zn=O	530.9	8.6	n.d.
O-C=O	532	7.1	7.8
anhydrides or lactones	532.9	2.6	n.d.
S=O	533.4	n.d.	5.5
H ₂ O (ads.)	534.9	n.d.	1.1
Общо O %At Conc		18.3	14.3
Zn 2p _{3/2}	1021.9	6.8	0.6

Рентгеноструктурният анализ на праховата дифракция (PXRD) (Фиг. 42) на пробата от активен въглен показва образуването на активен въглен от бадемови черупки, което е показано от двата широки дифракционни пика при $2\theta = 24^\circ$ и 43° .

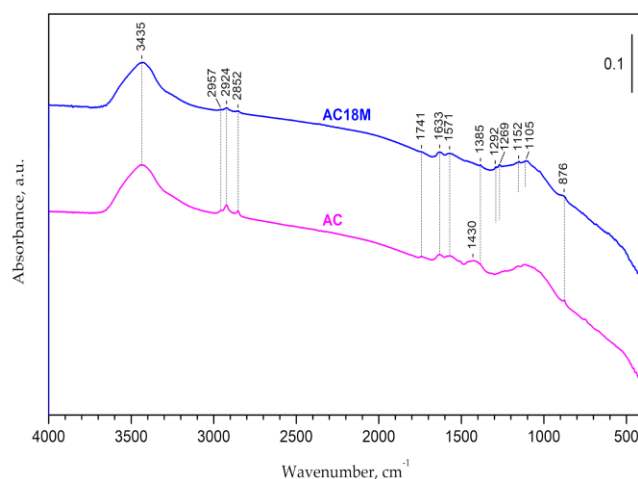


Фиг. 42 Прахова дифракция (PXRD) на активен въглен AC, AC18M и ACZn.

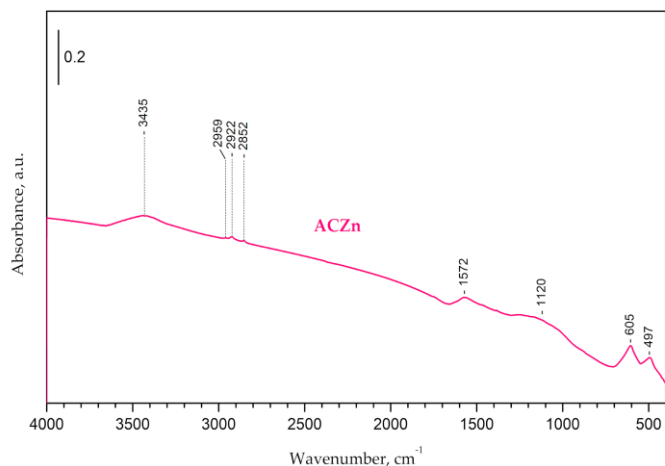
Тези пикове са характерни за аморфната структура на активния въглен. В графиката са посочени няколко типични дифракционни пика за ZnO в диапазона $30-70^\circ$ от 2-Theta, които съвпадат с данните за хексагонална вюрцитна структура на ZnO (JCPDS № 79-2205). Пиковете са при $2\theta = 31.6, 34.5, 35.4, 36.2, 47.0, 56.2, 62.8, 68.1^\circ$. Пикове от ZnCl₂ или метален Zn липсват.

FTIR спектрите на активния въглен и катализаторите са показани на Фиг. 43 широкият пик при около 3435 cm^{-1} във FTIR спектъра на всички проби е характерен за присъствие на хидроксилни групи. Абсорбционните пикове в диапазона 2950 cm^{-1} и 2850 cm^{-1} са представителни за вибрациите на разтягане на C–H връзката, причинени от алифатни (C–H) молекули.

В спектрите на пробите AC и AC18M се наблюдават пикове около 1741 cm^{-1} (свързани с карбоксилни групи, анхидриди и лактони), които показват наличието на карбонилна група (C=O връзка). Ивиците около 1630 cm^{-1} могат да се дължат на валентните вибрации на ароматния пръстен свързан с карбонилни групи C=O, C=C връзки или OH групи. Пикът около 1570 cm^{-1} вероятно е свързан с разтягането на C=C връзките на ароматните пръстени и тези пикове се наблюдават при всички проби AC, AC18M и ACZn. В спектъра на AC абсорбционен пик е открит при 1430 cm^{-1} , който се дължи на деформационно огъване на метиленовата група. Ивиците, които се появяват в областта от 1292 до 1269 cm^{-1} , могат да се отдадат на валентните вибрации на C–O. връзки в киселинни, или фенолни структури, или етери (симетрични вибрации). Ивиците при 1152 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{H}$) и 1105 cm^{-1} (симетрични вибрации на $\text{O} = \text{S} = \text{O}$) в спектъра показват, че групите на сулфоновата киселина са последователно включени в повърхността на катализатора. Абсорбциите, дължащи се на $\gamma(\text{C–H})$ трептения, се появяват при около 876 cm^{-1} (AC и AC18M).



(a)



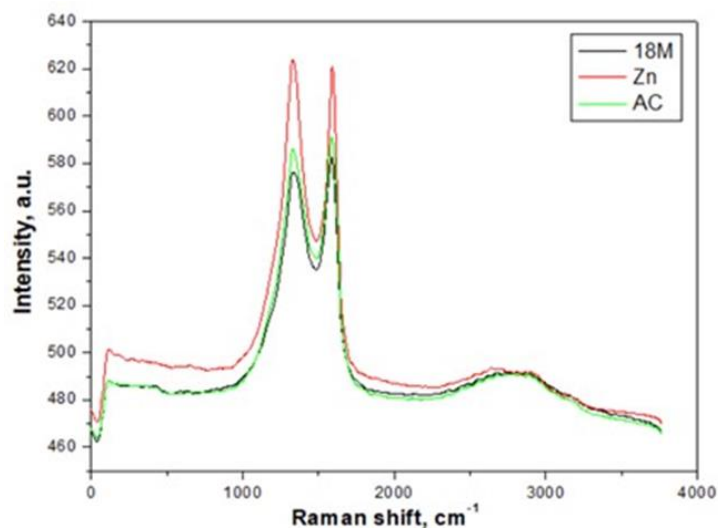
(б)

Фиг. 43. FTIR спектрите на пробите AC и AC18M (а) и ACZn (б).

Не са установени значителен брой абсорбционни пикове в FTIR спектрите на пробата ACZn, тъй като пробата има висока степен на графитизация/ароматизация. Въпреки това, абсорбционният пик при 605 cm^{-1} съответства на наблюдавания вибрационен режим метал-кислород (валентни вибрации на ZnO). $\gamma(\text{O-H})$ пика е разположен при около 497 cm^{-1} (Фиг. 43 б).

Резултатите от FTIR спектрите показват наличие на кислородсъдържащи групи на повърхността, което подобрява каталитичните свойства на функционализираните активни въглини. Основните кислородни групи след функционализацията са карбонилна, етерна, естерна и алкохолна (-OH) групи. Анализите с FTIR и XPS показват, че киселинните повърхностни групи, въведени чрез модификация със сярна киселина и ZnCl_2 , осигуряват наличие на Lewis и Brønsted активни центрове. Всички анализирани проби показват сходни характеристики в своите Раманови спектри в областта $800\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$: пиковете G и D, които се намират съответно при около 1560 и 1360 cm^{-1} при видимо възбуждане.

Сулфонираният AC показва понижен интензитет на Рамановия сигнал поради въвеждането на $-\text{SO}_3\text{H}$ групи. По-високото съдържание на SO_3H в AC18M увеличава степента на окисление и нарушава sp^2 -домените, свързани с метиленовите и фениловите структури.



Фиг. 44. Раман спектър на АС от бадемови черупки и катализатори АС18М и АСZn.

Рамановите спектри на изследваните проби (Фигура 44) показват два пика около 1600 cm^{-1} и 1330 cm^{-1} , съответстващи на G и D пикове. Съотношението на интензитета на лентите (ID/IG) дава оценка за разсейването, индуцирано от процеса на функционализация (Табл. 26). Съотношенията ID/IG за всичките три проби са около 1, но за Zn модификацията е най-близо до 1. Това е очаквано, тъй като АС и модифицираните катализатори са получени чрез пиролиза и калцинация до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в този температурен диапазон съотношението ID/IG обикновено не надвишава стойност от 1. Третирането със сярна киселина леко намалява съотношението ID/IG на оригиналния АС (Табл. 26), което показва, че модификацията увеличава структурния ред.

Таблица 26. Интензитетът и съотношението на лентите D и G на пробите.

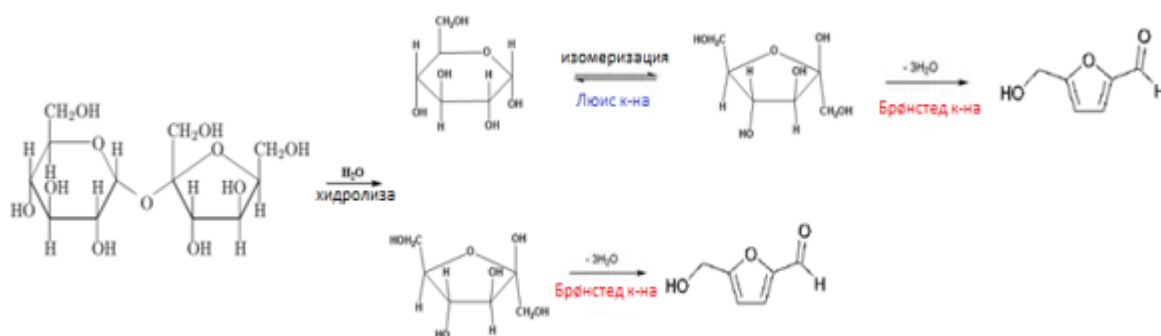
Проба	D (cm-1)	G (cm-1)	ID/IG
АС	1313	1600	0.9922
АС18М	1313	1597	0.9837
АСZn	1327	1597	0.9967

3.4. Синтез на 5-хидроксиметилфурурал(ХМФ)

Механизмът на преобразуване на глюкоза до 5-хидроксиметилфурурал започва с активиране на глюкозата в кисела среда. Минерални киселини (H_2SO_4 , HCl) или киселинно модифицирани активни въглени протонират хидроксилните и карбонилните групи на молекулата, увеличавайки електрофилността на въглеродния скелет и улеснявайки прехода от циклична към линейна форма – стъпка, необходима за последващата дехидратация.

При наличие на киселинни центрове протонираната линейна глюкоза елиминира молекули вода чрез формиране на краткотрайни енолни и карбокатионни интермедиати, подготвящи молекулата за изомеризация. Ключовата стъпка е изомеризацията на глюкоза във фруктоза, катализирана от Lewis киселини, например метални центрове върху повърхността на активен въглен. Те координират карбонилната група и стабилизират реакционноспособните интермедиати, което улеснява преноса на хидрид или хидроксилни групи и води до образуване на фруктоза – междинен продукт, по-податлив на дехидратация.

Комбинацията от Lewis и Brønsted киселинни центрове (напр. ACZn и AC18M) позволява едновременно протичане на изомеризация и дехидратация в един реактор, повишавайки скоростта и селективността на процеса. Финалната стъпка включва тройна дехидратация на фруктозата: последователно протониране и елиминиране на три хидроксилни групи с формиране на енолни и карбокатионни междинни съединения, които бързо се пренареждат и водят до образуването на ароматния фуранов пръстен на 5-ХМФ (Фиг. 45).



Фиг. 45 Реакционна схема на получаване на ХМФ от глюкоза.

В настоящия дисертационен труд, катализаторите, функционализирани с киселинни центрове на Lewis и Brønsted (ACZn, AC18M), бяха оценени за превръщане на глюкоза в ХМФ в двуфазна среда вода/ТХФ/NaCl при 160°C.

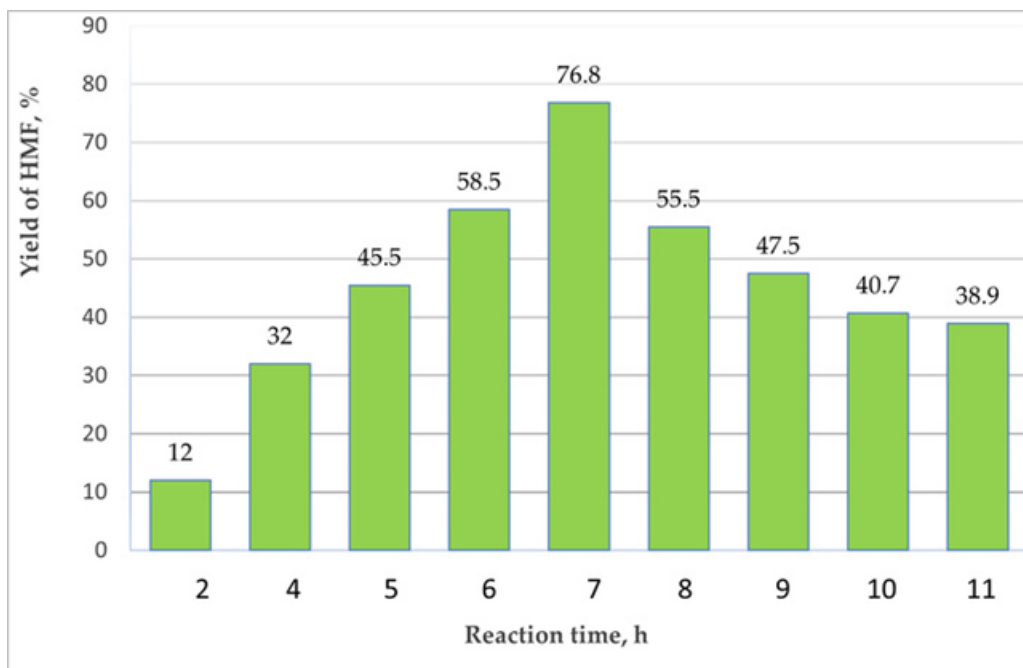
Сместа ТХФ/вода не може да катализира реакцията и действа само като разтворител (Табл. 27). Добавянето на NaCl насища водната фаза и разделя ТХФ от водата на два слоя. Известно е, че използването на двуфазна система (ТХФ/вода/NaCl) значително подобрява извличането на ХМФ в сравнение с монофазните системи. В тази система полученият ХМФ се екстрахира в ТХФ *in situ*, намалявайки контакта между ХМФ и водата и предотвратявайки разграждането на ХМФ в нежелани странични продукти като левулинова киселина и мравчена киселина.

Известно количество ХМФ може да остане във водната фаза или да бъде загубено поради странични реакции, разграждане или непълно разделяне, както е съобщено в множество изследвания върху производството на ХМФ. Добивите на ХМФ, докладвани в това изследване, се основават на количеството, измерено в органичната фаза след екстракция. Въпреки малките загуби, дължащи се на непълна екстракция на ХМФ от водната фаза, резултатите показват, че експериментът, проведен без добавяне на NaCl, дава само 2,7% ХМФ. Превръщането на глюкозата без катализатор, но с NaCl, води до 37% добив на ХМФ, а в подобен ред са добивите на ХМФ от реакции, катализирани само от сярна киселина, ZnCl₂ и комбинация от двете (експериментите са с количество H₂SO₄ и ZnCl₂, съответстващо на това на катализаторите ACZn и AC18M (Табл. 27).

Таблица 27. Добив на ХМФ от конверсията на глюкоза при използване на смес (50/50) от катализаторите ACZn и AC18M.

Катализатор	Разтворител	Добив на ХМФ, %
-	ГХФ/вода	2.7
-	ГХФ/вода/NaCl	37.1
AC	ГХФ/вода/NaCl	39.4
ACZn	ГХФ/вода/NaCl	55.2
AC18M	ГХФ/вода/NaCl	47.9
H ₂ SO ₄	ГХФ/вода/NaCl	36
ZnCl ₂	ГХФ/вода/NaCl	37.6
H ₂ SO ₄ /ZnCl ₂	ГХФ/вода/NaCl	32.2

Добивът на глюкоза на 7-мия час при 160°C достига 55,2% при използване на катализатора ACZn и 47,9% с катализатора AC18M. Тези резултати показват, че и двата катализатора играят важна роля, подкрепяйки наблюденията, докладвани от други изследователи. Фиг. 46 показва резултатите от получаване ХМФ от глюкоза с комбинираните катализатори AC18M и ACZn.



Фиг. 46 Конверсия на глюкоза до ХМФ със смес от катализатори ACZn и AC18M (1:1)

Каталитичната ефективност на функционализирането на АС се потвърждава от добива, постигнат при получаването на ХМФ. При използването на модифициран АС катализатор, беше постигнат висок добив от 76,8 % ХМФ, което подчертава подобрената производителност в сравнение с немодифицирания вариант. За разлика от това, използването на немодифициран АС като катализатор води до значително по-нисък добив на ХМФ от само 39 %, както е подробно описано в табл. 24. Това почти двукратно увеличение на добива подчертава значителното влияние на функционалните групи на повърхността на катализаторите върху ефективността на преобразуване на глюкоза.

В заключение може да се обобщи, че са разработени катализатори, синтезирани от устойчиви суровини, по-специално бадемови черупки. Карбонизираните прекурсори бяха функционализирани с помощта на цинков дихлорид или подложени на сулфониране, като по този начин се въвеждат места на киселина на Lewis (LA) или Brønsted (BA) върху повърхността им. Zn^{2+} йоните действат като киселини на Lewis и тяхното присъствие е потвърдено чрез PXRD и XPS анализи. BA се въвеждат чрез сулфонови киселинни групи ($-SO_3H$) върху въглеродната повърхност (потвърдено чрез XPS и FTIR анализ).

Получената каталитична система демонстрира свойства, критични за подобряване на превръщането на глюкозата в 5-ХМФ. Комбинирането на активни центрове на LA и BA в смес от катализатори AC18M и ACZn повишава каталитичната ефективност и увеличава добивите на 5-ХМФ.

Анализът показва, че тези катализатори притежават относително висока специфична повърхност и предимно микропореста структура, като същевременно постигат добив на глюкоза от 76,8%. Следователно, освен благоприятните текстурни характеристики, наличието на киселинни активни центрове и кислородсъдържащи повърхностни групи са значителни фактори, влияещи върху производителността. Това подчертава значението на детайлното изследване и оптимизиране на химическата активност за по-нататъшно увеличаване на добивите.

ИЗВОДИ

1. Разработени са методики за ефективно оползотворяване на отпадъчна биомаса и индустриални отпадъци чрез получаване на въглеродни адсорбенти.
2. Установено е, че видът на изходния прекурсор и методът на активация определят порестата структура и адсорбционните свойства на получените въглеродни материали.
3. За първи път в настоящата работа е получен турбостратичен въглероден материал от полистиренови отпадъци в отворен реактор без прилагане на налягане, характеризиращ се с йерархична пореста структура (микро-, мезо- и макропори). Предложеният подход е технологично опростен и с потенциал за мащабиране.
4. Получени са активни въглени от RDF с развита микро- и мезопореста структура, като са идентифицирани образци с добри характеристики за адсорбционни приложения.
5. Получен е микропорест адсорбент от битумна хидроизолация с висока ефективност при отстраняване на органични замърсители, като адсорбционното поведение зависи от съотношението между пореста структура и размер на молекулите.
6. За първи път е разработен енергийно ефективен метод за синтез на въглеродна пяна в отворена система без налягане и етап на стабилизиране, което значително опростява процеса и създава предпоставки за лесно мащабиране и практическо приложение.

Използването на селскостопански и индустриални отпадъци за получаване на активни въглени представлява устойчив и екологично оправдан подход с потенциален социално-икономически ефект.

7. Получени са катализатори на базата на активен въглен от биомаса чрез целенасочена химична модификация с въвеждане на Брьонстедови и Луисови киселинни центрове.

Показано е, че комбинирането на двата типа активни центрове води до изразен синергичен ефект и висока ефективност при конверсията на глюкоза до 5-хидроксиметилфурфурал.

Получените резултати доказват потенциала на разработените въглеродни катализатори като устойчива и перспективна алтернатива за трансформация на биомаса до платформен химикал ХМФ.

ПРИНОСИ

- Разработен е интегриран подход за оползотворяване на разнообразни отпадъчни суровини чрез превръщането им във функционални въглеродни материали с контролирана структура и свойства.
- Установена е зависимост между произхода и състава на изходните суровини, условията на обработка и формирането на пореста и графитоподобна структура, определяща функционалните свойства на материалите.
- Разработен е опростен и мащабируем метод за получаване на турбостратичен въглерод от полимерни отпадъци в отворена система без налягане, водещ до материали с висока степен на структурна подредба и потенциал за електрохимични и каталитични приложения.
- Разработен е енергийно ефективен метод за синтез на въглеродна пяна в отворен съд при атмосферни условия без използване на инертна среда, което значително опростява процеса и създава предпоставки за индустриално приложение.
- Създадени са ефективни въглеродни адсорбенти от различни отпадъчни източници, като е доказана възможността за тяхното приложение при отстраняване на органични замърсители.
- Разработени са хетерогенни въглеродни катализатори с комбинирани Брьонстедови и Луисови киселинни центрове, при които е установен синергичен ефект при превръщането на глюкоза в 5-хидроксиметилфурфурал.

Научни публикации, които са реферирани и индексирани в световни вторични литературни източници

1. Stoycheva, I., Tsyntsarski, B., Vasileva, M., Petrova, B., Georgiev, G., Budinova, T., Szeluga, U., Pusz, S., Kosateva, A., Petrov, N. New method for synthesis of carbon foam on the base of mixture of coal tar pitch and furfural without using pressure and stabilization treatment. *Diamond and Related Materials*, 109, Elsevier, 2020, ISSN:0925-9635, 1-8, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108066>
2. Tsyntsarski, B., Toteva, VB, Nickolov, RN, Banchev, I, Stoycheva, I, Gonsalvesh, L, Petrova, B, Georgiev, G, Vasileva, M, T. Budinova, Petrov, N. Conversion of waste algae from biodiesel production to valuable gas, liquid and solid products. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 22, Springer, 2020, 1176-1183 <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01010-9>
3. Georgiev, G., Tsyntsarski, B., Stoycheva, I., Kosateva, A., Petrova, B., Miteva, K., Budinova, T., Petrov, N., Sarbu, A., Dumitru, M., Ciurluca, A., Miron, A.. Refuse-derived fuel waste conversion to carbon adsorbent. *Bulgarian Chemical Communications*, 53, Special Issue A, Bulgarian Academy of Sciences, 2021, 89-92 <https://doi.org/10.34049/bcc.53>
4. Firas Feki, F., Tsyntsarski, B., Sayadi, S., Georgiev, G., Dimitrov, V.. Adsorption capacity, structure and surface properties of activated carbons produced from pistacia lentiscus by-product. *Surveying Geology and Mining Ecology Management*, 4, SGEM, 2021, 19-23 <https://doi.org/10.5593/sgem2021/4.1/s17.03>
5. Stoycheva, I., Tsyntsarski, B., Kosateva, A., Petrova, B., Georgiev, G., Miteva, K.. Activated carbon foam derived from treatment products of rdf without pressure and stabilization stage for removal of pollutants from water. *Comptes Rendus de l'Academie Bulgare des Sciences*, 75, 2, БАН, 2022, 216-222, <https://doi.org/10.7546/CRABS.2022.02.06>.
6. Toteva, V.; Georgiev, G.; Angelova, D.; Godzierz, M. Tailored Carbon Catalysts Derived from Biomass for Efficient Glucose-to-5-XMΦ Transformation. *Sustainability* 2026, 18, 1254. <https://doi.org/10.3390/su18031254>.