

АВТОРСКА СПРАВКА ЗА ПРИНОСНИЯ ХАРАКТЕР НА ТРУДОВЕТЕ НА
гл. ас. д-р Диана Рабаджиева,
представени за участие в конкурса

1. Научни трудове

1.1 Научни публикации

- Общ брой научни публикации – 45
(19 в специализирани научни списания с импакт фактор, 1 глава от книга, 11 в списания без импакт фактор и поредици, 12 в пълен текст в сборници от конференции и 2 научно популярни);
- Участващи в конкурса публикации – 32
(18 в специализирани научни списания с импакт фактор, 1 глава от книга, 11 в списания без импакт фактор и поредици, 2 в пълен текст в сборници от конференции).
Забележка: Шест от трудовете (номера 5, 6, 7, 8, 9 и 31) са включени в дисертационния труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор”.

1.2 Участия в научни форуми

- Международни – 62;
24 устни доклади и 38 постерни доклади;
- Национални – 21;
9 устни доклади и 12 постерни доклади.

1.3 Научно-приложна дейност

- Участие в 18 проекта
(4 финансирани от Европейската комисия, 3 – международни научни проекти по линия на ЕБР, 9 – финансирани от НФНИ към МОМН, 1 – оперативна програма „Конкурентноспособност“ и 1 вътрешно институтски за развойна дейност).

1.4 Забелязани цитати – 67

Н индекс - 6

2. Научни и научно-приложни приноси

Разделени са в 2 основни направления: **Неорганично материалознание и Екология.**

2.1. Неорганично материалознание

2.1.1. Приноси свързани с прогнозиране, термодинамично моделиране и експериментално оптимизиране условията за получаване на неорганични соли в три- и многокомпонентни системи

- Трикомпонентни системи от типа *неорганична сол–неорганична сол-вода*
 - Системите RbBr - MBr₂ - H₂O (M = Mn²⁺, Ni²⁺)
 - Методът на Питцер за термодинамично моделиране на водно-солеви системи е приложен за първи път от нас върху неизучени трикомпонентни системи. Предложено е теоретично изчисляване изотермите на разтворимост на системите, използвайки само кристалохимични прогнози за кристализиращите в тях соли и данни за двукомпонентните им подсистеми. Методът е разработен на примера на системите RbBr - MBr₂ - H₂O (M = Mn²⁺, Ni²⁺) при 25°C. За всяка от посочените системи е прогнозирано съществуването само на една двойна сол, а именно RbBr.NiBr₂.6H₂O и респективно 2RbBr.MnBr₂.2H₂O. Определени са границите на вариране на стойностите на тройните параметри на Питцер (θ_{ij} , ψ_{ijk}) и на логаритъма от термодинамичното произведение на разтворимост ($\ln K_{sp}$) на кристализиращите соли, чрез статистическо разглеждане на данните за аналогични двойки трикомпонентни хлоридни и бромидни системи от типа

$\text{MX} - \text{MeX}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) при 25°C . (*Трудове 6 и 7, Доклади 4, 5, 6, 14,64*);

- Предложеният метод за термодинамично моделиране е експериментално потвърден. Теоретично изчислените стойности за изотермите на разтворимост в разглежданите системи са потвърдени чрез изследване на няколко точки по метода на физикохимичния анализ при 25°C . Потвърдено е, че двойните соли $\text{RbBr} \cdot \text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{RbBr} \cdot \text{MnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ са единствените двойни соли кристализиращи в тези системи (*Трудове 6 и 7, Доклади 4, 5, 6, 14,64*);
 - Валидността на предложения от нас метод е проверена чрез стандартно приложение метода на Питцер като са използвани получените от нас експериментални данни за разтворимостта в системите. Изчислени са изотермите на разтворимост в системите $\text{RbBr} - \text{MeBr}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) при 25°C . Получените по двата метода резултати са много близки (*Трудове 6 и 7, Доклади 4, 5, 6, 14,64*).
- Системата $\text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
 - Термодинамично е моделирана разтворимостта в системата $\text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 50 и 75°C по метода на Питцер, чрез прилагане на стандартен подход. Коригирани са литературните данни за стойностите на тройния параметър $\psi_{\text{ClSO}_4\text{Mg}}$ и за стойностите на термодинамичното произведение на разтворимост на кристализиращите в системите соли (*Труд 8, Доклад 17*);
 - За системата $\text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ е доказано, че във всички полета на кристализация на стабилните соли кристалохидрати $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 4, 6$) първоначално кристализират метастабилни по-висши кристалохидрати $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 6, 7$). Причината за това е по-високата им скорост на кристализация (*Труд 8, Доклад 17*);
 - При 50°C е доказана кристализация на стабилните соли кристалохидрати $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 4, 6$) и на метастабилните кристалохидрати $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 6, 7$) (*Труд 8, Доклад 17*);
 - При 75°C в полето на единствената стабилна сулфатна сол $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ са установени полета на метастабилна кристализация на $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4$) (*Труд 8, Доклад 17*).
 - Системите $\text{KIO}_3 - \text{M}(\text{IO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)
 - Оптимизирани са условията за неравновесна кристализация на двойните соли $\text{K}_2\text{M}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) в системите $\text{KIO}_3 - \text{M}(\text{IO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) (*Трудове 3,4*).

➤ Системи от морски тип

- Четирикомпонентната системата $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-//\text{H}_2\text{O}$
 - Изчислени са изотермите на разтворимост в системата $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-//\text{H}_2\text{O}$ при $10, 25, 30, 40$ и 50°C чрез прилагане на стандартен подход на метода на Питцер. На тази база са определени оптималните условия на кристализация на NaCl и KCl от отпадни луги от морския солодобив, очистени от Mg^{2+} и SO_4^{2-} йони (*Доклади 8, 9, 11, 16*).
- Петкомпонентните системи
 $\text{H}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}/\text{ClO}_4^-, \text{HCO}_3^-//\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{H}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{ClO}_4^-, \text{HCO}_3^-//\text{H}_2\text{O}$ и
 $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}//\text{H}_2\text{O}$

- Термодинамично са моделирани системите H^+ , Na^+ , $\text{Ca}^{2+}/\text{ClO}_4^-$, $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}$ и H^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{ClO}_4^-$, $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}$ при 25°C чрез прилагане стандартен подход на метода на Питцер и са изчислени стехиометричните и термодинамичните равновесни константи на протичащите процеси при йонна сила 1 и 0;
 - Най-висока разтворимост в изследваните системи е определена за магнезиев хидроксокарбонат ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) при постоянна йонна сила $I = 1$ и фиксирано парциално налягане на CO_2 ($\sim 0.9 \text{ atm}$);
 - Доказано е влиянието на средата (pH, температура, съдържание на Mg^{2+} йони) върху процесите на образуване на калцит (CaCO_3), магнезит (MgCO_3) и доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) в морски води. Предложен е механизъм на процеса на калцитна трансформация. (Доклади 3, 13, 20, 66, 22).
- Трикомпонентни системи от типа *неорганична сол–аминокиселина–вода*
- Системата $\text{Gly} - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$
 - На базата на съображения за координационното поведение на Zn^{2+} йони в смесени глицин-хлоридни водни разтвори и тенденцията им към тетраедрична координация е прогнозирано доминирането на стабилните комплекси $[\text{Zn}(\text{Gly})_2\text{Cl}_2]$ в разтворите на системата $\text{Gly} - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Различният начин на стиковането им в кристалната решетка и допълнителното включване на свободни водни молекули или глицинови цвистерйони обуславя кристализацията на $\text{Gly} \cdot \text{ZnCl}_2$, $2\text{Gly} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Gly} \cdot \text{ZnCl}_2$ (Труд 13, Доклад 41).
 - Системите $\text{Gly} - \text{MSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$).
 - На база кристалохимични разглеждания в системите $\text{Gly} - \text{MSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) е прогнозирана и експериментално доказана равновесна кристализация на химично съединение само от един формулен тип $\text{Gly} \cdot \text{MSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) със кристална структура производна на кристализиращите в системата прости соли $\text{MSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 6, 7$). Доказано е протичането на неравновесна кристализация в този тип системи. При неравновесни условия в кобалтовата система е изолирано ново съединение $\text{Gly} \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В мангановата система при температура 35°C , където е стабилен $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, е доказана равновесна кристализация на безводен $\text{Gly} \cdot \text{MnSO}_4$ със структура най-вероятно производна на простия кристалохидрат (Труд 18).
- системи от типа *неорганична сол–органичен разтворител*
- Получени са данни за разтворимостта на $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) в ацетон в температурния интервал $20-50^\circ\text{C}$. Доказан е дехидратационния ефект на ацетона като са установени условията за кристализация на по-нисшите кристалохидрати $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$. Коментирана е ролята на парциалното налягане на водните пари и дисоциационното парно налягане за всеки кристалохидрат върху дехидратационния процес (Труд 20)

2.1.2. Приноси свързани със структурни, термични и термодинамични характеристики на получени от нас химични съединения

- Определяне на кристални структури
 - Чрез монокристална дифрактометрия са определени параметрите на елементарната клетка на новополучената двойна сол $\text{RbBr} \cdot \text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Тя кристализира в моноклинна кристална система, пространствена група C2/c . Потвърдена е направената прогноза, че $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ и $[\text{Rb}^+\text{Br}_6]$ октаедри

изграждат кристалната ѝ структура. Потвърдена е прогнозираната изоструктурност със солите $M^+Br.NiBr_2.6H_2O$ ($M = K^+, NH_4^+$) (Труд 6);

- Определени са параметрите на елементарната клетка на двойната сол $2RbBr.MnBr_2.2H_2O$. Тя е изоструктурна на двойните соли $2M^+X.Me^{2+}X_2.2H_2O$ ($Me = Rb^+, Cs^+$; $Me = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}$; $X = Cl^-, Br^-$) и кристализира в триклинна кристална система, пространствена група $P\bar{1}$. Потвърдена е прогнозата, че смесени $[Mn(H_2O)_2Br_4]^{2+}$ и Rb^+ йони изграждат структурата на $2RbBr.MnBr_2.2H_2O$ (Труд 7);
 - Чрез монокристална дифрактометрия, ИЧ и Раманова спектроскопия са определени кристалните структури на солите $Gly.ZnCl_2$, $2Gly.ZnCl_2.2H_2O$ и $3Gly.ZnCl_2$, кристализиращи в системата $Gly - ZnCl_2 - H_2O$. Потвърдена е прогнозата, че главните им градивни единици са дискретни или кондензирани деформирани електронеутрални тетраедри $[Zn(Gly)_2Cl_2]$, различаващи се по позицията (*cis* или *trans*) на Cl^- йони и по начина на свързване (монодентатно или бидентатно) на глициновите цвистерйони. Структурата на съединението $2Gly.ZnCl_2.2H_2O$ е изградена от дискретни тетраедри *trans*- $[Zn(Gly)_2Cl_2]$ и изолирани H_2O молекули. То кристализира в моноклинна кристална система, пространствена група $C2/c$. Дискретни *cis*- $[Zn(Gly)_2Cl_2]$ тетраедри и изолирани глицинови цвистерйони изграждат структурата на $3Gly.ZnCl_2$, което кристализира в орторомбична кристална система, пространствена група $Pna2_1$. Кристалната структура на $Gly.ZnCl_2$ (моноклинна кристална система, пространствена група $P2_1$) се различава значително от тези на $2Gly.ZnCl_2.2H_2O$ и $3Gly.ZnCl_2$. Тя е изградена от кондензирани *cis*- $[Zn(Gly)_{2/2}Cl_2]$ тетраедри, в които Cl^- йони са в *cis* позиция а глициновите цвистерйони са бидентатно свързани (за разлика от монодентатното в предишните две съединения) към два съседни Zn^{2+} йони, образувайки в безкрайни вериги (Труд 13, Доклад 41);
 - Определени са кристалните структури при 150 К на изоструктурните съединения $Gly.MSO_4.5H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}$ и Zn^{2+}), кристализиращи в триклинна кристална система, пространствена група $P\bar{1}$. Потвърдени са направените кристалохимични прогнози за наличието на два типа дискретни октаедри $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ и *trans*- $[Me(H_2O)_4(Gly)_2]^{2+}$ и тетраедри $[SO_4]^{2-}$ в структурата им (Труд 18);
 - Кристалната структура на новополученото съединение $Gly.CoSO_4.3H_2O$ е изградена от два типа октаедри *trans*- $[Co(H_2O)_4(Gly)_2]^{2+}$ и *trans*- $[Co(H_2O)_2(SO_4)_2(Gly)_2]^{2-}$, които са бидентатно свързани с глицинови цвистерйони в безкрайни вериги (моноклинна кристална система, пространствена група $P2_1/c$) (Труд 18);
 - Изчислени са енергиите на кристалните решетки на прости соли кристалохидрати от типа
 $MCl_2.nH_2O$ ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$; $n = 6,4,2,1$),
 $MSO_4.nH_2O$ ($M = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$; $n = 7,6,4,1$) и
 $MO_4.nH_2O$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, B^{2+}$; $n = 6,4,2,1$).
чрез използване на различни методики (Труд 2).
- Определяне на термичното поведение на синтезирани от нас соли
 - С метода на диференциално-сканиращата калориметрия е определено термичното поведение на двойната сол $2RbBr.MnBr_2.2H_2O$. Тя дехидратира едностепенно в температурния интервал $50-140^\circ C$. (Труд 7);
 - Чрез диференциално-сканираща калориметрия е определена двустепенна дехидратация на двойната сол $RbBr.NiBr_2.6H_2O$ в температурния интервал $50-100^\circ C$ (Доклад 2,4)

- Определени са термичната стабилност и механизмите на дехидратация и разлагане на солите $K_2M(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$) чрез прилагане на диференциално-термичен, термо-гравиметричен анализ и диференциално-сканираща калориметрия. Изчислени са техните формални кинетични параметри активираща енергия (E_{deh}^*) и предекспоненциален фактор (A). Определени са кинетичните уравнения на дехидратационния процес чрез прилагане на общ диференциален метод на неизотермично разлагане. Установено е, че единствено при магнезиевата сол дехидратацията се контролира от дифузионни процеси. В останалите случаи (кобалтова, никелова и цинкова сол) дехидратацията е в кинетичната област и се описва с уравнението на Аврами-Ерофеев (*Трудове 3,4*);
 - Чрез метода на диференциално-термичния анализ е определена двустепенна дехидратация на съединенията $Gly.MSO_4 \cdot 5H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}$ и Zn^{2+}) с отделяне първоначално на 2, а след това на 3 молекули вода. Резултатите съответстват на структурните данни и наличието на 2 по-дълги и 3 по-къси връзки $M-O_w$ (*Труд 18*).
- Определяне на термодинамични параметри
 - Определена е стандартната молна енталпия на образуване ($\Delta_f H^0$) на $2RbBr.MnBr_2 \cdot 2H_2O$, като е използвана определената от DSC анализа промяна в енталпията на дехидратация (*Труд 7*);
 - Определени са измененията в стандартните молни енергии на Гибс при реакциите на синтез ($\Delta_f G^0$) на $RbBr.NiBr_2 \cdot 6H_2O$ и $2RbBr.MnBr_2 \cdot 2H_2O$ от прости соли (*Труд 6, 7*);
 - Определени са измененията в стандартните молни енергии на Гибс на образуване ($\Delta_f G^0$) на $MBr_2 \cdot nH_2O$ ($M = Ni^{2+}, Mn^{2+}$), на $RbBr.NiBr_2 \cdot 6H_2O$ и на $2RbBr.MnBr_2 \cdot 2H_2O$ (*Труд 6, 7*);
 - Определени са измененията в енталпията на разтваряне ($\Delta_{dissol} H^0$), а от там и енталпията на образуване ($\Delta_f H^0$) на двойната сол на $K_2Mg(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$, като са използвани данни за разтворимостта в температурния интервал 20-50°C (*Труд 4*).

2.1.3. Приноси свързани с изследване връзката *структура на разтвора – кинетика на кристализация на соли*

- Чрез раманова спектроскопия е изследвана структурата на наситените разтвори в системата $Na^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-}/H_2O$ при 25°C. Установено е наличието на $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ комплекси и различно асоциирани SO_4^{2-} йони. Съществува корелация между активността на водата (изчислена термодинамично по метода на Питцер) и асоциацията на SO_4^{2-} йони. Асоциацията на SO_4^{2-} йони в наситените разтвори е право- пропорционална на активността на водата и обратнопропорционална на съдържанието на Mg^{2+} йони (*Труд 11, Доклад 18*);
- Доказани са значителни различия в кинетиката на кристализация на $NaCl$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ и Na_2SO_4 в системата $Na^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-}/H_2O$ при 25°C. $NaCl$ показва най-бърза начална кристализация. Кристализацията на $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ се характеризира с по-дълъг индукционен период, но с най-бързо пълно протичане на процеса. Кристализационните процеси при $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ и Na_2SO_4 са много по-бавни и изискват външно въздействие за инициране на процеса (напр. рязко охлаждане или кратко интензивно разбъркване). Установено е, че йоните неучастващи в кристализационния процес оказват забавящ ефект върху процеса на

кристализация на солите, нарастващ с тяхната концентрация (*Труд 9, Доклади 10, 15, 18, 65*);

- Установена е зависимост между структурата на наситените разтвори и кинетиката на кристализация на солите. Доминирането на $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ комплекси в разтвора обуславя високата скорост на кристализация на $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Увеличаването на йонните асоциати ($\text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{OSO}_3^{2-}$) забавя скоростта му на кристализация. Ниската скорост на кристализация на солите $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ се дължи на липсата в разтворите на готови йонни двойки ($\text{Mg}^{2+} - \text{OSO}_3^{2-}$) характерни за техните структури. Високата активност на водата и наличните $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ комплекси, характерни за структурата на $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, определят високата му скорост на линейна кристализация (*Трудове 9, 11, Доклади 10, 15, 18, 65*).

2.1.4. Приноси свързани с разработването на материали с биомедицинска насоченост

- Връзка синтез - химичен състав - фазов състав - морфология на модифицирани калциеви фосфати
 - Изследвано е влиянието на условията на синтез върху химичния и фазов състав и размера на частиците на калциеви фосфати в: (i) чисти водни системи; (ii) електролитна среда на симулирана тъканна течност (SBF); и (iii) смесени водно-органични системи - емулсионна, колоидна и гелна. Определени са условията за получаване на аморфен калциев фосфат (ACP), слабокристален апатит (PCA) и калциев фосфат дихидрат (DCPD). Присъствието на SBF като електролитна среда при синтеза влияе върху химическото и фазово модифициране на утайката и стимулира образуването на косто-подобен апатит. Използването на органично модифицираните водни среди (пропилен гликол, растително масло, ксантан гум и гуар гум) намаляват различно, но значително, размера на утаяваните частици (*Трудове 1, 15, 26, 29, 30, Доклади 44,48, 51,53, 55, 58,73,74,82*);
 - Наноразмерни кристали от $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD) са получени в полимерни хидрогелни матрици (xanthan gum и guar gum), съдържащи чист или модифициран разтвор на K_2HPO_4 чрез абсорбция и дифузия на разтвор от CaCl_2 (*Трудове 27, Доклади 49,59,79,81*);
 - Чрез прилагането на биомиметичен подход (среда на симулирана тъканна течност, pH 7.4 и 37°C) са получени йонно-модифицирани (Zn^{2+} и Mg^{2+}) аморфни калциевофосфатни прекурсори със съотношение $\text{Me}^{2+}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Me}^{2+})$ вариращо от 0 до 0.16, Ca/P в граници 1.3-1.4 и съдържание на Na^+ , K^+ и Cl^- йони в граници характерни за костната тъкан. Различната степен на включване на Zn^{2+} и Mg^{2+} йони в утайката е обяснена с различното химично поведение на Zn^{2+} и Mg^{2+} йони и е дискутирана на базата на теорията на Пирсон за “твърди и меки“ Люисови киселини и основи и Енергията им на стабилизация на кристалното поле (ЕСКП) (*Трудове 1, 17,19, 25, 28, Доклади 45,50,54,57,60,61,62,75,78,82*);
 - Термодинамично са симулирани процесите на биомиметично утаяване на калциеви фосфати в системите $\text{SBF} - \text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{ZnCl}_2 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{KOH}$ в pH интервала 6 – 11.5. Установена е зависеща от pH съкристализация. При pH 11.5 съкристализират девет соли ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaHPO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{am})$, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). При pH 8 съкристализира и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но не съкристализира $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Повишена концентрация на Mg^{2+} йони води до съутаяване на още 4 магнезиеви соли, докато присъствието на Zn^{2+} йони не повлиява съутаяването. При pH 6

съкристилизирането на магнезиеви соли не е за очакване. Термодинамично най-стабилните фази за целия рН интервал са хидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, последван от витлокит $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6$. Независимо от термодинамичната стабилност на хидроксиапатита кинетични причини определят утаяването на XRD аморфен калциево-дефицитен фосфат при рН 8 - 11.5 и на DCPD при рН 6 (*Трудове 1, 15, 17, Доклади 53,63,73*);

- Изследвана е биомиметичната кристализация (среда на симулирана тъканна течност, рН 7.4 и 37°C) на калциеви фосфати върху два вида биоразградими полимерни матрици – полиакриламид - полибетасулфобетаин двойно-мрежови филми и желатинови микро- и нанокапсули. Получени са переспективни композити с различна морфология на калциево-фосфатните частици (*Труд 30, Доклади 56,59,76,77,80,81*);
- Проследена е фазовата трансформация на АСР и DCPD в симулирана тъканна течност (SBF). Тя е съпроводена с промени в химичния състав на твърдата и течна фази, които се дължат на протичащи паралелно процеси на разтваряне/кристализация/съкристилизация. Установена е едностепенна трансформация на АСР в слабокристален апатит, и двустепенна трансформация на DCPD в слабокристален апатит, която преминава през $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ОСР октакалциев фосфат). Единствено при АСР е установено, че присъствието в разтвора на HCO_3^- йони и на органични добавки (напр. глицин и урея) ускоряват процеса на трансформация. Присъствието на Zn^{2+} йони в изходния АСР забавят фазовата му трансформация пропорционално на съдържанието на Zn^{2+} йони (*Трудове 1, 15, 24, 26, 28, Доклади 44,45,46,51,53,57*);
- Термодинамично са симулирани процесите на фазова трансформация на първично образуваните утайки в два типа SBF, различаващи се по концентрацията на HCO_3^- йони. В симулациите са използвани две различни комбинации на съкристилизиращи соли. Установено е, че в SBF с ниско съдържание на HCO_3^- йони се разтварят всички магнезиеви соли, съутаяващи се при утаителния процес и системата е в равновесие с всички калциеви соли, включително АСР. Повишаване съдържанието на HCO_3^- йони води до разтваряне и на калциевите соли и фазова трансформация на първично утаения продукт в термодинамично стабилния хидроксиапатит. (*Трудове 1, 15*).

- *Термични фазови трансформации на калциеви фосфати*

- Доказана е зависеща от температурата фазова трансформация на SBF-модифициран АСР. При 600°C той се трансформира в слабокристален апатит, а при 800 и 1000°C в би-фазна смес от хидроксилапатит (НА) и β -трикалциев фосфат (β -ТСР) (*Трудове 1, 15, Доклади 47,50,54,75*)
- Фазовата трансформация на Zn- или Mg- модифициран АСР (Zn/Mg-АСР) зависи от температурата и съдържанието на модифициращия йон.

При 600°C и молно съотношение $M/(\text{Ca}+M) < 0.05$ ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) трансформацията е в би-фазна смес от НА и Zn/Mg- β -ТСР. Изключение е Mg- модифициран АСР при молно съотношение $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg}) = 0.02$, където се получава слабокристален апатит. При молно съотношение $\text{M}/(\text{Ca}+\text{M}) > 0.05$ Zn/Mg-АСР се трансформира в монофазен Zn/Mg- β -ТСР.

При 800 и 1000°C за всички Zn-АСР и Mg-АСР с молни съотношения $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg}) > 0.02$ трансформацията е в Zn/Mg- β -ТСР. Изключение е Mg-АСР с молно съотношение $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg}) = 0.02$,

където се получава би-фазна смес от НА и Mg-β-TCP (*Трудове 1, 15, 19 Доклади 47, 50, 54, 75, 78*);

- Доказано е влиянието на Zn^{2+} и Mg^{2+} йони върху морфологията на синтеровани образци. Присъствието на Zn^{2+} йони води до получаване на добре остенени зърна, а на Mg^{2+} йони – до сферични зърна (*Трудове 1, 15, Доклади 47, 50, 54, 75*).

2.2 Екология

2.2.1. Приноси свързани с определяне на неорганични химични форми в природни повърхностни води

- Предложен е нов подход за комплексна екологична оценка на повърхностни води включващ анализ на химичния състав на водите и математически модели за термодинамично моделиране на неорганичните химични форми – модел на йонна асоциация и модел на йонно взаимодействие. (*Трудове 12, 14, 16, Доклади 25, 27, 28, 31, 32, 35, 38, 39, 40, 42, 43, 52, 70*)
- Моделът на йонна асоциация е успешно приложен за моделиране на неорганичните химични форми на главните компоненти и преходните метали в природни води с ниска соленост и разнообразен характер на химическо замърсяване като е създадена и използвана разширена база данни *sst2008.dat* (*Трудове 12, 14, 21, 22, 23, Доклади 25, 27, 28, 31, 32, 35, 38, 39, 40, 42, 43, 52, 70*)
- Моделът на йонна асоциация е приложен към водите на системите *река Камчия/Ропотамо – естуар – море*. Изчислено е голямо разнообразие на химични форми на изследваните елементи по цялото продължение на водните системи, като доминиращите неорганични химични форми съществено се различават в случаите на речни и на морски води. Преходните метали Mn, Cd и Zn, за които са характерни свободните йони, са по-опасни за екосистемата в сравнение с Pb и Cu. (*Труд 12, Доклади 25, 27, 28, 32, 68*)
- С модела на йонна асоциация са моделирани водите на реките Мареш и Луда Яна (рудник „Асарел-Медет” и град Панагюрище) в два критични момента: (i) пречиствателната станция на фирмата не работи и дренажните води са изливани направо в река Мареш; и (ii) по време на поройни дъждове. Установено е, че съдържанието на преходните метали Cu, Mn, Fe, Zn, Cd, Pb превишава пределно допустимите норми от 1-2 до 200 пъти. Самоочистващата се способност на водната система се повишава с нарастване на рН и следва реда $Fe > Mn > Cu > Zn$, дължащо се на повишаване количеството на техните утаяващи се хидрокси и карбонатни форми. Свободни Me^{2+} йони, които са по-токсични, са доминиращи по течението на реките. (*Трудове 14, 22, 23, Доклади 31, 35, 38, 39, 40, 42, 43, 70*)
- Предложен е нов комбиниран модел включващ моделите на йонна асоциация и на йонно взаимодействие и е разработена нова база данни *pit2010.dat*. Той позволява по-прецизно изчисляване разпределението на неорганичните химични форми както на макро-, така и на микрокомпонентите във всички видове природни води – сладки, солени и хипер солени. Приложимостта му е доказана върху води от района на Бургаския залив. (*Труд 16, Доклад 52, 72, 83*)

2.2.2. Приноси свързани с устойчиво използване на морските химически ресурси

- Ред на кристализация на соли при изпарение на морска вода

- Установено е, че при слънчево изпаряване на водата от отпадни луги на черноморския солдобив редът на кристализация на солите следва

метастабилната «слънчева» диаграма на разтворимост на пет компонентната система $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ и причините за това са както термодинамични, така и кинетични. Метастабилната «слънчева» диаграма се реализира винаги, когато разтворите са спокойни и процесите протичат бавно. Поради ниската скорост на кристализация на солите $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, разтворите остават преситени по отношение на тези соли. В динамични условия се реализира стабилната диаграма с кристализация на стабилните соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Трудове 9,10, 11, Доклади 9,10,12, 15,23,65).

- *Схема за устойчиво развитие процеса на солодобив*

- Разработена е схема за устойчиво развитие на процеса на солодобив, която включва два етапа: (i) повишаване добива на морска сол; и (ii) комплексно оползотворяване на отпадните луги на морския солодобив. (Трудове 5,31,32, Доклади 1,7,8,11,19,26,29,33,34,36,37,65,69,71)
- Термодинамично е моделирана шест компонентната морска система $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+/\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ и е оценено влиянието на температурата в интервала $20\text{-}50^\circ\text{C}$ и на вида на десулфатиращия реагент върху процесите на десулфатизация и изпаряване на технологична морска вода ($\rho=1.18$). Установено е, че количеството кристализирала морска сол зависи от степента на десулфатизация, от вида на десулфатиращия реагент и от температурата. 30% десулфатизация на морската вода е оптимална за увеличаване добива на морска сол с 20%, която има и минимално съдържание на примеси. (Труд 10, Доклади 12, 34, 65, 70)
- Предложена е схема, позволяваща практически пълно оползотворяване на макрокомпонентите ($\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$) на морската луга чрез производство на редица неорганични соли ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaCl , калиева сол ($\text{KCl} : \text{NaCl} = 2:1$)) като търговски продукти, използвайки само 4 евтини суровини (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , NaHCO_3). Основни предимства на технологията са: (i) цикличност - разтвори от различни етапи се използват многократно в процеса; (ii) протичане на процесите при обикновена температура; (iii) кристализацията на NaCl и KCl се осъществява при слънчево изпаряване. (Трудове 5,31,32, Доклади 1,7,8,11,19,21,26,29,30,33,34,36,37,65, 69, 71);

30.05.2012
София

Д. Рабаджиева