

**Авторска справка за приносния характер на трудовете
на доц. д-р Вилма Петкова Стоянова,
представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор“
по професионално направление 4.2. Химически науки
(Термохимия на природни и синтетични неорганични вещества)**

Авторската справка е разделена на две части:

- I. Хабилизационна разширена справка за научните приноси по публикациите, включени в Хабилизационния труд (показател В, точка 4 от Таблица 4)
- II. Оригинални научни приноси по публикациите, включени в показател Г, точка 7 от Таблица 4

II. Оригинални научни приноси по публикациите, включени в показател Г (т. 7)
(по критерий Г, таблица 4 Брой точки по показатели за защита на академична длъжност „професор“, от т.10 Справка за изпълнение на минималните национални изисквания за заемане на академичните длъжности „доцент“ и „професор“ по научната област 4.2 „Химически науки“ в Заявлението за участие в настоящия конкурс)

За участие в конкурса за заемане на АД „Професор“ за покриване на изискванията по критерий Г са приложени публикации от научната област по **т.3 Структурно-фазови, кристалохимични и термични изследвания в природни и синтетични образци от системата Са-Р-О с участие на SiO₂, СаСО₃, F⁻/ОН⁻**. Научните изследвания са отразени в 20 научни статии (№№ 7.1-7.20), обобщени в четири области:

1. Термохимия на природни и синтетични минерали от групата на апатита – публикации №№ 7.1-7.12, 7.14-7.20; Публикация №7.13 е от същата група статии и е тематично свързана с тях, но е първа част на обобщена работа №7.14. В първата част се разглеждат химични, спектроскопски и рентгенови анализи на образци, за които във втората част №7.14 се изследва термичната декомпозиция.

2. Термохимия на активирани природни и синтетични минерали от групата на апатита - №№ 7.4-7.19;

3. Термохимия на композити от природни и активирани минерали от апатити и синтетичен/отпадъчен (NH₄)₂SO₄ - №№7.1-7.3, 7.16

4. Термохимия на композити от природни и активирани минерали от апатити и природен и йонообменен зеолит (клиноптилолит) - №№7.10, 7.11

Тематично с посочените по т. 1-4 публикации са свързани следните: №№20, 27-33, 36, 45, 46, 48, 57-63, 72, 79, 82, 87, 92, 93, 97, 98, 100, 104, 108, 114, 122, 133, 136, 137, 141, 143-145, 154-156, 168 по Приложение №1 от Професионалната автобиография. Научните изследвания в това направление са и резултат от дългогодишно сътрудничество с групата на проф. Рейн Куусик от Талинския технологичен университет по линията на двустранното сътрудничество между Естонската академия на науките и Българската академия на науките в областта на неорганичното материалознание и по-специално в областта на природните апатити. Резултат от съвместните изследвания са редица съвместни публикации - №№ 35, 36, 40 (№7.1), 79, 95, 96, 124, 140, 161, 170 (№7.20) по Приложение №1 от Професионалната автобиография.

Обект на изследване в публикациите по критерий Г са синтетични и природни минерали от групата на апатита. Апатитът е най-разпространеният фосфатен минерал в земната кора. Образува се както в магмения, така и в метаморфния и седиментния процеси. Среца се като акцесорен минерал в почти всички магмени скали, като в някои от тях се натрупва в промишлени концентрации. Образува се и при биохимични седиментни процеси във водни басейни, като в тази обстановка често образува промишлени находища.

Високото съдържание на PO_4 в минералите от групата на апатита определя тяхното широко приложение в селското стопанство (торове и подобрители за почви), медицината (зъбни и костни импланти), циментови композити и др. Възможността за практическо приложение провокира и научен интерес към тези обекти.

Минералите от групата на апатита имат обща химична формула $\text{M}_{10}(\text{RO}_4)_6\text{X}_2$, където $\text{M} = \text{Ca}$, $\text{RO}_4 = \text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{SO}_4$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$. Главните минерали от групата са: флуорапатит, който съдържа само или предимно F, хлорапатит – съдържа само или предимно Cl, хидроксиapatит – само или предимно OH-група, карбонат-apatит (подолит) – съдържа CO_3 -група и малко количество вода, франколит – в него са включени добавъчни аниони OH и F. Като представител от тази група се изследва и флуорапатит с химична формула $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$.

Апатитът кристализира в хексагонална сингония. Елементарната му клетка е изградена от 42 йона. Структурата му е съставена от два типа калциево-кислородни полиедри и фосфатни тетраедри. Разпределението на калциевите и фосфатни йони позволява формирането на канална кристална структура. По оста на тези канали се намират йоните на флуора. Каналната структура на апатита позволява осъществяване на изоморфизъм в широки граници и проява на структурни изменения под влияние на различни експериментални условия.

Съвременните научни изследвания на минералите от групата на апатита се фокусират изцяло върху модифициране на свойствата на природните минерали и създаване на техни синтетични аналози. Модифицирането на свойствата на природните апатитови минерали цели получаване на монофункционални нови материали с приложение в земеделието и медицинската практика.

I.1. Научни приноси в област по т. 1 - Термохимия на природни и синтетични минерали от групата на апатита №№ 7.1-7.12, 7.14-7.20

Обекти на изследване в тази група публикации са природни апатити с произход от Северна Африка (Тунис и Сирия) и Европа (Естония). Използваните апатити са образувани при биохимични седиментни процеси във водни басейни и са използвани в реални промишлени производства за получаване на фосфорни торове. Те попадат в I и II група на основните фосфорити със съотношение $\text{Ca/P} > 1.67$ (стехиометрично) поради по-високото съдържание на Ca^{2+} по класификацията на проф. Марина Чайкина („Механохимия на природни и синтетични апатити“, 2002, Изд. Бранч „Гео“, СО на РАН). В изследванията не са разглеждани представители на магмените фосфорити поради липсата им на българския пазар.

Основното съдържание на полезен компонент в образците от Тунис, Сирия и Естония, преизчислен като $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{общ}}$, варира от 28-33%, което ги определя като перспективни за промишлено приложение. Механизмът на формиране на апатитите в природата предопределя също присъствието на примесен калцит в минераложкия състав в границите

3-6%, кварц – 3-9%, а в състава на образците от Естония присъства и пирит под 2%. Примесните минерали оказват влияние върху последващите процеси на модифициране и преработване и също намира отражение в резултатите от представените публикации. Разглежданите образци условно се групират като представители на минерали с ниско съдържание на кварц (Тунис) и по-високо съдържание на кварц (Сирия и Естония).

Като представител на синтетичните минерали от групата на апатита е изследван флуор-хидроксилапатит (№7.18) и хидроксилапатит (№7.19), получени в лабораторни условия.

В процеса на термичното третиране на различните природни апатити до 1200°C се регистрират 10-12 % общи масови загуби. Последните се свързват с дехидратация и дехидроксилиране на свободната, кристализационна и структурно свързана вода, отделяне на CO₂ свързан в структурата на фосфорита и декарбонизация на свободносъдържащите се карбонати. Водата се отделя в широк температурен интервал до 500°C, а отделянето на CO₂ за сметка на карбонатния йон се реализира след 890 К. Според класификацията на Чайкина, североафриканските фосфорити имат внедрени карбонатни групи, заместващи PO₄³⁻ групите в фосфатния тетраедър, а компенсацията на заряда става и чрез вмъкване на OH (CO₃OH)³⁻ → PO₄³⁻ или (CO₃F)³⁻ → PO₄³⁻.

Следователно, разглежданите представители на природните апатити не са типични флуорапатит, а карбонат-флуорапатит (CFAp), тип В или карбонат-хидроксил-апатит (CONFAp), тип В (според вида на внедрените карбонатни и хидроксилни групи). Внедряването на CO₃²⁻, CaF₂ и др. в анионната подрешетка на основните апатити изменя кристалното поле на PO₄³⁻-групите, като отслабва връзката на кислорода от PO₄³⁻ групата с йоните на калция. Това обуславя голямата подвижност на фосфатния йон и води до повишаване на разтворимостта му, основно на лимонената разтворимост.

Термичният анализ потвърждава тези резултати, тъй като отделянето на карбонатния йон не се извършва едновременно, а по етапи като първо се отделя структурно-свързаният CO₃²⁻, локализиран в позициите на PO₄³⁻ (700°C), а след това свободно-свързаният CO₃²⁻, под формата на несвързан калцит (820°C) (Сирия, Тунис, Естония).

Масовите загуби и термични ефекти са указание, че природните апатити от Тунис, Сирия и Естония като карбонат-хидроксил-апатит (CONFAp), тип В.

При образците от Естония (№7.20), в състава на които е идентифициран и пирит, в реакционната схема е добавени специфичните реакции, отразяващи трансформирането му до хематит, фосфати, алумосиликати и калциев сулфат.

При термичната декомпозиция на синтетичен хидроксилапатит се установяват минимални количества кристализационна и свързана вода в структурата на образеца.

В публикациите е приложен комплекс от физико-химични методи за изследване на структурата на природните апатити, като научните приноси са свързани с анализ и схема на реакционния химизъм на процеса на термично разлагане с комбиниран масспектроскопски и инфрачервен анализи на изходящите газове.

I.2. Научни приноси в област по т. 2 - Термохимия на активирани природни и синтетични минерали от групата на апатита - №№ 7.4-7.19

Обекти на изследване в тази група публикации са природни апатити с произход от Северна Африка (Тунис и Сирия) и синтетичен би-фазен хидроксилапатит в смес с

$\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$.

Традиционните методи за преработка на природни фосфати са свързани с третиране с минерални киселини за получаване на традиционни фосфорни торове, но те са икономически неефективни, скъпи, изискват разход на суровини, скъпи минерални киселини – сярна и/или фосфорна киселина, енергийни ресурси, като водят до натрупване на твърди отпадъци – гипс, замърсен с резкоземни елементи и P_2O_5 (при преработване на природни фосфати), замърсяване на атмосферата с отделяне на вредни газове и парникови емисии (серни оксиди, пепели, аерозоли, механични примеси и др.), биомаса и пепели от хранително-вкусовата и целулозно-преработвателната промишлености.

Алтернатива на киселинните методи са безкиселинни методи за преработка – интензивна механохимична активация (НЕМ). Чрез вариране на условията на трибохимична активация се цели повишаване на реактивоспособността на апатитовата структура, което е причина за повишаване на лимонената и цитратна разтворимост на P_2O_5 , като резултат от увеличаване на реакционната повърхност, формиране на допълнителни деформации на полиедрите, които от своя страна изграждат значително по-малки по размер кристалити с променени решетъчни параметри и нараснала степен на структурни дефекти, т.е. получаване на енергетично богат метастабилен продукт с повишен дисперзитет.

При изследванията е проведена активация на образци от природни апатити от Тунис (№№7.4, 7.5, 7.9, 7.11) и Сирия (№№7.6, 7.7, 7.8, 7.12, 7.13, 7.14,) с вариране на условията за активация – вид на смлащите тела – Fe и Cr-Ni стомана; размер на смлащите тела – 3, 5, 10 и 20 mm; продължителност на НЕМ – от 5 min до 600 min, а при $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ – до 100 h. Изведени ни са зависимости за степента на въздействие и постигнат активационен ефект при сравняване на образците според техния произход и минерален състав, въздействието на различните по вид и размер смлащи тела и продължителността на активация.

Установяване на зависимостите между условията и степента на модификация, както и между количеството на примеси чрез: (i) Прахова рентгенова дифракция (XRD) за определяне на структурните и фазови преходи (минераложки състав), както и възникване на аморфно състояние; (ii) Инфрачервена спектроскопия (FTIR) за идентифициране на структурните дефекти и (iii) Термични анализи (TG-DTG-DSC/DTA) за идентифициране на структурни и фазови преходи в различни температурни интервали.

Получените крайни продукти могат да се използват като бавнодействащи балансирани торови компоненти и подобрители за почвите. Въз основа на получените резултати се търсят функционални зависимости, които да определят методологията за получаване на модифицирани апатитови материали с практическо приложение в биоземеделието и др. Прилагането на избрания подход води до елиминиране на екологичните и технологични проблеми, които създават традиционните технологии.

След използването на аналитичните техники за оценка на въздействието и степента на деформация/активация на апатитната структура за образци с различен произход се предлага предпологаем химизъм на реакции на твърдофазен синтез и изоморфни замествания.

Изоморфизмът се изразява в получаване на смесен тип апатити от вида:

- заместване на част от флуорния йон с хидроксилна група и получаване на вериги от типа F-OH, в резултата на което изходният сирийски фосфорит (от типа карбонат апатит тип В) се трансформира в карбонат-хидроски-флуор-apatит с обща формула $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})\text{F}$ (F-C-OH-Ap);

- заместване на флуорния йон с хидроксилна група и заместване на част от фосфатния йон с карбонатен, респ. получаване на $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ (С-ОН-Ар);

В периода на НЕМ се доказват формирането на $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 , CaO . Получаването на $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ е резултат от директен твърдофазен синтез в периода на НЕМ, което означава, че при активираните образци се нарушава общото правило за катенация на Р-О-Р вериги през хидрогенорто-фосфати.

Научните приноси в тази група публикации са свързани с представяне на комплекс от реакции, описващи химизма на твърдофазните реакции в зависимост от експерименталните условия, произхода на образците и условията и продължителността на НЕМ, като основните етапи на преобразуването на $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ се преобразува до $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ се извършва по схемата: $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. При наличие на по-големи количества кварц в системите се установява формиране и на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (№7.6).

При синтетичния $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ схемата на фазова трансформация на активираните образци е аналогична на природните флуорапатити по отношение на изоморфните превръщания и внедряване на карбонатни и хидроксилни йони в структурата. При термичната декомпозиция се осъществява през преобразуване на $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ в $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, което е доказателство за присъствието на хидроксилен йон в структурата.

1.3. Научни приноси в област по т. 3 - Термохимия на композити от природни и активирани минерали от апатити и синтетичен/отпадъчен $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - №№7.1-7.3, 7.16

В някои производства в България като капролактамовото, метилметакрилатното, коксохимическото и др. амониевият сулфат се получава като полупродукт от отпадни разтвори. През 2004 г. в България бе пусната в експлоатация и нова полупромишлена инсталация за пречистване на отпадни технологични газове от ТЕЦ на базата на електронно-лъчева технология. Получаваният продукт от $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ е с високо съдържание на основен компонент и незначителни на примеси. Съществуват редица проблеми - енергийни, технически и екологични, свързани с оползотворяване и преработване на тези разтвори до крайни продукти. Това е предпоставка за тяхното пречистване и прекристализация с цел полученият амониев сулфат да се използва като реагент при преработване на природните фосфати, едновременно получаване на нови NPS и NPKS комплексни торове, а също и възможност за решаване на някои от екологичните проблеми. При преработването на природните фосфати до торове в смес с реагент от амониев сулфат интерес представляват термичните свойства на системата.

В публикациите са изследвани смеси от Туниски апатит и амониев сулфат с различен произход – чист за анализ, отпадъчен от редица технологични производства в масово съотношение 1:1.

При термо-трибоактивацията на смеси от туниски фосфорит и амониев сулфат в температурния интервал 20-1200°C с продължителност на активация от 10 min до 50 h са получени доказателства за повишаване на реакционната способност на туниския фосфорит и извършване на твърдофазни реакции между компонентите на системата. При тези реакции е установено образуване на амониево-калциеви фосфати и пирофосфати $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{PO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{CaH}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, което е предимство пред чисто термичното третиране на изследваната система. Доказано е съществено понижаване на температурните интервали на превръщанията в сравнение с неактивираната смес. При

избраните експериментални условия не е установено задържане на хранителни елементи в неусвояеми от растенията продукти.

I.4. Научни приноси в област по т. 4 - Термохимия на композити от природни и активирани минерали от апатити и природен и йонообменен зеолит (клиноптилолит) - №№7.10, 7.11

Трибохимичната активация на природни фосфати и природни зеолити (клиноптилолит) е нетрадиционно решение за решаване на екологичните и суровинни проблеми с цел по-висока степен на преминаване на неусвояемия P_2O_5 в усвояема форма за растенията. В настоящата работа за повишаване ефекта от трибоактивацията за трансформиране на фосфатните минерали в усвояеми за растенията форми е използван и клиноптилолит – природен и NH_4 -exchanged форми. За целите на изследванията е проведена активация на смеси, съдържащи туниски фосфорит и клиноптилолит (природен и NH_4 -exchanged) в два режима: смесване и трибохимично активиране.

Приложението на термичните методи в комплекс с инфрачервена спектроскопия и рентгенов фазов анализ, дава възможност за изследване на структурните и фазови превръщания в системата природен апатит-природен клиноптилолит с акцент върху измененията, които настъпват в периода на трибохимичната активация. Получените резултати са използвани за установяване на оптималните условия на смесване и активация, термичната стабилност на избраните състави, влиянието на примесите от клиноптилолитовия туф и природния апатит върху ефекта от преработката им.

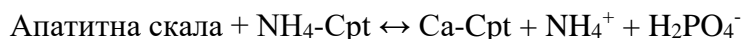
За целите на изследванията са използвани природен клиноптилолит, произход Бели Пласт (Nat-Cpt) и NH_4 -exchanged форми, България и природен апатит (Ap) с произход от Тунис. Изготвени са три вида смеси с различно масово съотношение на природен клиноптилолит (Nat-Cpt) и NH_4 -клиноптилолит (NH_4 -Cpt) към тунизийски апатит (Ap), а именно 80:20, 50:50 и 20:80. Приложено е трибохимично активиране (ТСА) и трибохимично смесване (ТСМ).

Проведените изследвания доказват възможността за повишаване степента на превръщане на неусвояемите в усвояемите форми на P_2O_5 чрез смесването на природния апатит с природен и NH_4 -exchange клиноптилолит. Ефектът от трибоактивацията се повишава в резултата на йонния обмен между природния апатит и особено NH_4 -clinoptilolite и от дефектизацията и изоморфизма при апатита.

Резултатите от приложените физични методи за анализ: рентгенофазов, инфрачервена спектроскопия и термичен анализ дават възможност да се изследват структурните и фазови превръщания, реакциите на твърдофазен синтез и разлагане в природните образци и техни смеси при термичното им третиране. Установено е, че освен повишаване на разтворимостта на апатита се постига и интензифициране на процесите на разлагане чрез намаляване на температурите на превръщане приблизително с 30-80°C.

Резултатите от изследването за приложимостта на смеси от природен/ NH_4 -Cpt – Туниски апатит в различно съотношение и в двата случая на активиране показват висока степен на преход на P_2O_5 в усвояема от растенията форма. Обяснението на тези резултати е различно в различните случаи на смесване и третиране:

-при трибохимичното смесване се извършават йонообменни реакции по схемата:



Ефектът от йонообменната реакция е по-голям, когато $\text{NH}_4\text{-Cpt}$ е в излишък в системата. NH_4 -зеолит или K-Na (природен) зеолит понижава активността на Ca^{2+} в разтвора. По-ниска активност на Ca^{2+} в разтвор води до по-голяма разтворимост на апатита.

-ТСА води до деформация на връзките Si-O-Si и Si-O-Al и намаляване на йонообменната способност. В същото време активирането провокира аморфизация и структурна дефектност в апатитовата структура, което води до повишаване на способността за реакция, особено в случай на излишък на апатит.

Получените калциеви ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{CaO} \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и силико-калциеви фосфати ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$) са усвояеми от растенията и животните, което доказва, че използваните методи са подходящи за получаване на трибо-термо-фосфати с широко приложение.

Заклучение

Представените резултати от проведените изследвания се подчиняват на единен комплексен подход за оценка и интерпретация на получените данни от структурни и термични методи. Получените нови данни за изследваните природни и синтетични системи се анализират за изясняване на структурно-фазовите промени, на базата на които се представят схеми на реакционните химизми, описващи реализираните твърдофазни реакции. Независимо от сложния характер на разглежданите системи и протичащите реакции, предложените реакционни схеми описват в голяма степен химичните реакции, което считам за свой основен принос в представените разработки.