

РЕЗЮМЕТА НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ В ТРУДОВЕТЕ

на гл.ас. д-р Валери Маринов Йорданов

кат. „Обща и неорганична химия”, ХТМУ София

Основните приноси може да бъдат обобщени в две направления:

I. Приноси с научно-фундаментален характер

Синергентна екстракция на лантаниди

Екстракционните процеси се използват за пречистване и оползотворяване на редица технологични разтвори. В последните години лантанидите намират все по-широко приложение самостоятелно или в смеси с други метали. Те се използват за: контрол на ядрените реакции; защитни и структурни материали при изработката на ядрени и химични реактори; катализатори и промотори; оцветители в керамичната, стъкларската промишленост и електрониката; фосфоресциращи и лазерни материали, и др. Ефективната преработка на ядрените отпадъци също изисква предварително извличане на редкоземните елементи. Това определя извличането и разделянето на лантанидите като едно от основните направления в екстракционната химия.

Изследвана е екстракция на лантаниди със смеси от хелатен екстрагент и синергентна добавка. Като хелатни екстрагенти са използвани теноилтрифлуороацетон (НТТА) и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон (НР), а като синергентни добавки – алифатни амини, четвъртичната амониева сол Aliquat 336 и краун етера бензо-15-краун-5 (В15С5). Изследвани са нови, неописани в литературата системи или такива, за които има противоречиви данни. Използван е общоприетият „метод на наклона”, при който се изследва зависимостта на коефициента на разпределение на металния йон от рН на водната фаза и концентрацията на двата екстрагента. Променя се само един от параметрите, а останалите се поддържат постоянни. Ако зависимостите са линейни, наклоните на правите съответстват на стехиометричните коефициенти в екстракционното уравнение, а отрезите на равновесните

екстракционни константи. Определен е състава на екстрахираните комплекси и са изчислени равновесните екстракционни константи за всички изучени системи. За някои от тях са определени синергентните коефициенти и коефициентите на разделяне на лантанидите.

1. Екстракция на лантаниди със смеси съдържащи НТТА

А) Синергентна екстракция на Pr, Gd и Yb със смеси от НТТА и алифатни амини в C₆H₆

Публикации №№ 6 (1 цитиране), 11(4 цитирания) и 12 (7 цитирания)

За всички изследвани системи състава на екстрахираните комплекси е адукт с обща формула: $Ln(TTA)_3BHA$, където $Ln = Pr^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+}$; TTA^- - анион на НТТА; $B = TDA$ (тридецил амин), $MDOA$ (метилдиокил амин), TOA (триокил амин), $TDDA$ (тридодещил амин); $A = Cl^-, ClO_4^-$.

Установено е, че:

- замяната на аниона на аминната сол (Cl^- с ClO_4^-) води до несъществено понижение на стойностите на равновесните екстракционни константи $K_{T,S}$. Намалението е в най-голяма степен при Yb в сравнение с Gd и Pr, поради стерични затруднения за свързване на малкия метален йон с големия ClO_4^- йон. Данните потвърждават факта, че при образуване на адукти аминната сол се свързва с метала чрез своя анион.
- дължината на въглеродната верига на аминната сол не оказва съществено влияние върху синергентна екстракция на лантанидите.
- коефициентите на разделяне за двойката Gd /Pr са значително по-големи в сравнение с тези на Yb/Gd.

Б) Синергентна екстракция на лантаниди със смеси от НТТА и Aliquat 336 в C₆H₆

Публикации №№ 14 и 17 (9 цитирания)

За първи път е изследвана екстракцията на цялата лантанидна серия (с изключение на неустойчивия Ce и радиоактивния Pm) със смеси от

НТТА и четвъртичната амониева сол Aliquat 336 (метил триалкил (C_8-C_{10}) амониев хлорид) в C_6H_6 .

Регистрирани са комплекси от анионен тип - $Q^+[Ln(TTA)_4]^-$ (Q^+ - катион на четвъртичната амониева сол; $Ln = La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}$).

Установено е, че:

- стойностите на равновесните екстракционни константи се увеличават с нарастване на поредния номер на лантанидите.
- замяната на хлоридния с перхлоратен анион на четвъртичната амониева сол (ЧАС), води до значително понижение в стойностите на равновесните константи. Това е косвено доказателство, че образуването на комплекси от йонен тип е свързано с предварително разкъсване на връзката между катиона и аниона на ЧАС.
- синергентен агент е амониевата сол, а не йонната двойка, образувана при взаимодействие между екстрагентите.
- коефициентите на разделяне за всеки два съседни метала намаляват значително при замяна на Cl^- с ClO_4^- йон.

В) Синергентна екстракция на лантаниди със смеси от НТТА и В15С5

Публикации №№ 20 и 22

В литературата има противоречиви данни за състава на екстрахираните комплекси при екстракцията на f - елементи със смеси от НТТА и краун етери от перхлоратна среда. Регистрирани са комплекси от йонен тип - $[M(TTA)_2CE]^+(ClO_4)^-$ и адукти от типа $M(TTA)_3 \cdot nCE$ ($n = 1$ или 2), ($M = Ln$; CE - краун етер).

Изследвана е синергентната екстракция на Gd от ClO_4^- и NO_3^- среда и Pg от ClO_4^- среда със смеси от НТТА и краун етера бензо-15-краун-5 в 1,2 дихлороетан ($C_2H_4Cl_2$), тетрачлорметан (CCl_4) и хлороформ ($CHCl_3$).

Регистрирани са адуктите $\text{Ln}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{B15C5}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}$) при екстракция от перхлоратна среда и $\text{Gd}(\text{TТА})_3 \cdot \text{B15C5}$ при екстракция от нитратна среда.

Установено е, че:

- стойностите на коефициентите на разпределение $D_{\text{T,S}}$ намаляват в реда $\text{CCl}_4 > \text{CHCl}_3 > \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, т.е. синергентната екстракция се осъществява в най-пълна степен в най-слабо полярния разтворител.
- полярността на органичните разтворители оказва съществено влияние върху екстракцията на лантанидите, но не води до промяна в състава на екстрахираните комплекси.

2. Екстракция на лантаниди с НР

А) Екстракция на металите от лантанидната серия (с изключение на Се и Рm) с НР в C_6H_6

Публикация №18 (7 цитирания)

В литературата има противоречиви данни за състава на екстрахираните комплекси при екстракцията на лантаниди и актиниди с пиразолони. Съобщава се за получаване на метални хелати LnP_3 и „self-adducts” - $\text{LnP}_3 \cdot \text{НР}$.

За първи път са проведени систематични изследвания на екстракцията на цялата серия от лантаниди с НР в среда вода-бензен, при които е установено:

- състава на екстрахираните комплекси е от типа „self-adduct” - $\text{LnP}_3 \cdot \text{НР}$ за всички изследвани лантаниди.
- стойностите на равновесните екстракционни константи K_{p} се увеличават с нарастване на атомния номер на метала, а тези на коефициентите на разделяне намаляват за всеки два съседни лантанида в същия ред.
- регистриран е синергентен ефект наречен „self-synergism”, при който ролята на синергист изпълнява НР.

Б) Синергентна екстракция на Pr, Gd и Yb със смеси от НР и амини или Aliquat 336 в C_6H_6

Публикации №№ 6 (1 цитиране), 7, 8 (1 цитиране), 9 (1 цитиране), 10 (7 цитирания), 16 (2 цитирания)

При екстракцията на лантаниди със смеси от НР и алифатни амини са регистрирани комплекси от анионен тип - $\text{AmH}^+[\text{LnP}_4]^-$ ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$; AmH^+ - катион на аминната сол; $\text{Am} = \text{TDA}$ (тридецил амин), MDDA (метилдиокил амин), TDDA (тридодецил амин), DOA (диокил амин). Когато като синергентен агент е използван Aliquat 336 се образува $\text{Q}^+[\text{LnP}_4]^-$ (Q^+ - катион на ЧАС).

Установено е, че:

- стойностите на равновесните екстракционни константи $K_{\text{P,S(Q)}}$ намаляват значително при замяна на аниона на аминната сол в реда $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. Данните са косвено доказателство, за това че формирането на комплекси от йонен тип е свързано с предварително разкъсване на връзката между катиона и аниона на аминната сол.
- катиона на аминната сол (при даден анион) не оказва съществено влияние върху екстракционния процес.
- синергентните коефициенти намаляват в реда $\text{Pr} > \text{Gd} > \text{Yb}$ и хлорид $>$ нитрат $>$ перхлорат.
- за някои изследвани системи синергентната екстракция е с повече от 10^4 пъти по-голяма в сравнение с екстракцията само с НР. За повечето системи повишаването на стойностите на синергентните коефициенти е свързано с понижение на коефициентите на разделяне на лантанидите. Разделянето на леките лантаниди е по-добро от това на тежките.

3) Взаимодействие между екстрагентите

Публикации №№ 15, 16 (2 цитирания) и 19

От литературата е известно, че при синергентна екстракция на лантаниди в резултат на взаимодействие между хелатния екстрагент (НТТА или НР) и аминните соли е възможно образуването на адукти ($\text{TOA} \cdot \text{НТТА}$; $\text{TOANCl} \cdot \text{НТТА}$) или йонни двойки (TOAN^+P^- ; Q^+P^-). Синергист може да бъде аминната сол или йонната двойка.

Изследвано е влиянието на основните фактори върху взаимодействието между екстрагентите. Установено е, че:

- вида на хелатния екстрагент (НР или НТТА) не оказва практическо влияние върху количеството на получаваната йонна двойка.
- взаимодействието на хелатния екстрагент с QClO_4 е пренебрежимо малко, докато това с QCl е по-голямо, но концентрацията на йонната двойка QR (QTTA) не е голяма. Образуването на йонната двойка е свързано с разкъсване на връзката между катиона и аниона на солта.
- концентрацията на йонната двойка (при даден анион) намалява в реда $\text{C}_6\text{H}_{12} > \text{CCl}_4 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CHCl}_3$.
- синергентен агент е четвъртичната амониева сол (QCl или QClO_4), а не йонната двойка.

II. Приноси с научно-приложен характер

Научно-приложните приноси може да се разделят в две направления:

1. Получаване на фуражни фосфати

Публикации №№ 2, 3 и 4

А) Получаване на калциевхидроген фосфат по метода „без филтруване”

Фуражният калциевхидроген фосфат се получава при разлагане на калциев карбонат (креда) с обезфлуорена екстракционна киселина (ЕФК). Методът „без филтруване” се реализира при замяна на бавнооборотните смесители (периферна скорост 0.8-1.4 m/s) с бързооборотни (периферна скорост 7-20 m/s).

Цел на изследванията е определяне на условия, позволяващи съвместното протичане на процесите на разлагане на кредата и втвърдяване на продукта в скоростния смесител. Установено е, че безретурна схема може да се реализира само при разлагане на кредата с неподгрят ЕФК. С помощта на електронно-микроскопски анализ и електронна микродифракция е изследван морфологичния и фазов състав на повърхностния дифузионен слой. Установено е, че при разлагане на кредата с неподгрят ЕФК (температура на взаимодействие

293K), върху нея се отлага $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с открити към повърхността пори. Полученият дифузионен слой при температура на взаимодействие 333K се състои основно от CaHPO_4 . Микроструктурата на повърхността е гладка, като достъпа на киселината до реакционната повърхност е ограничен.

Б) Обезфлуоряване на магнезиеви и калциево-магнезиеви фосфати

Основно изискване към фосфатите за нуждите на животновъдството е ниското съдържание на вредни примеси в тях – флуор, арсен и тежки метали. Като критерии за пригодността им по отношение на флуора е въведено отношението $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв.}} : \text{F} \geq 150$.

С помощта на дериватографски и рентгенофазов анализ е определена термичната устойчивост на $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Установено е, че температурата на разлагане на $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ е с повече от 100°C по-ниска от температурата на разлагане на $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дехидратацията и отделянето на SiF_4 в газова фаза протичат в един стадии.

Получени са фосфати при пълна или частична замяна на кредата с магнезиисъдържащи съединения (магнезиев оксид и доломит), които са подлагани на последващо нискотемпературно обезфлуоряване. Целта на изследванията е проверка на възможността за реализиране на технологията на инсталацията за получаване на фуражни калциеви фосфати на база обезфлуорена ЕФК в СХК „Стара Загора”. Установено е, че обезфлуоряването на магнезиевите и калциево-магнезиевите фосфати е затруднено в сравнение с това на калциевите фосфати.

2) Получаване на пореста гранулирана амониева селитра (ПГАС)

Публикации №№ 1 и 5

Интересът към порестата (порьозната) амониева селитра се определя от възможността за използването ѝ като ефективно и с ниска цена взривно вещество. Основните показатели за качеството на порестата амониева селитра са сорбционната и задържащата ѝ способност по отношение на дизелово гориво.

Цел на изследванията е разработване на технология за получаване на ПГАС, която да се внедри на действащи промишлени инсталации за производство на гранулирана амониева селитра за технически цели.

Проведени са лабораторни, полупромишлени и промишлени опити за получаване на ПГАС. Използвани са порообразуващи добавки (диспергатор „НФ” и фино смляна креда) и кондициониращи добавки, подобряващи структурата и здравината на гранулите - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. На територията на „Неохим”- Димитровград е построена полупромишлена инсталация за производство на пореста амониева селитра. Определени са основните показатели на получената ПГАС - сорбционна и задържаща способност по отношение на дизелово гориво, статична якост, насипна плътност, сбиваемост и др. Приготвени са взривни вещества от типа „нафтонити”, съдържащи 94.5% ПГАС и 5.5% дизелово гориво, на които са определени основните взривни показатели – критичен диаметър и скорост на детонация. Данните от взривните изпитания показват пригодността на продукта за взривни цели. Технологията за производство на ПГАС е внедрена от колектив с ръководител проф. д-р П. Бозаджиев в „Неохим” - Димитровград.

Със сканиращ електронен микроскоп е изследвана структурата на образци от пореста амониева селитра. Регистрирано е наличието на цилиндрични, сферични и свързващи макро пори, определящи сорбционната и задържаща способност на продукта.