

KONSTANTIN  
PRESLAVSKY  
UNIVERSITY  
S H U M E N



ШУМЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ  
“ЕПИСКОП КОНСТАНТИН ПРЕСЛАВСКИ”

ФАКУЛТЕТ ПО ПРИРОДНИ НАУКИ  
КАТЕДРА „ХИМИЯ“

ЦВЕТАН ВАСИЛЕВ ЦЕНОВ

**Термодинамика на електролитни разтвори. Експериментални и  
моделни изследвания**

АВТОРЕФЕРАТ

към дисертационен труд

за присъждане на образователна и научна степен

„доктор“

Докторска програма: Неорганична химия

Професионално Направление 4.2. Химически Науки

Област на висше образование 4. Природни науки, математика и  
информатика

Научни ръководители:

проф. д.х.н. Христомир Йорданов Христов

доц. д-р Румяна Златинова Янкова-Аврамова

ШУМЕН

2024

## **Благодарност**

Благодаря на научните си ръководители проф. д.х.н. Христомир Йорданов Христов; доц. д-р Румяна Златинова Янкова-Аврамова от БУ „Проф. д-р Асен Златаров“ за оказаното доверие, като ме избраха за свой докторант и за неограничената подкрепа по време на цялата ми докторантура и написването и оформлението на настоящата дисертация. Благодаря на всички колеги от катедра Химия и Факултета по природни науки за тяхната подкрепа по време на обучението и работата ми като преподавател в ШУ. Благодаря на д-р Денчо Иванов Михов от катедра Химия във Факултета по природни науки в БУ „Проф. д-р Асен Златаров“ за съвместната работа. Работата е подкрепена от Университетски (ШУ) проект на тема „Разработване и окомплектоване на термодинамична база от данни за природни геохимични системи“ (2019-2020) и на тема "Актуални проблеми в химията" (2021-2022). Научната работната на проф. д.х.н. Христомир Йорданов Христов е също така подкрепена от Европейския фонд за регионално развитие в рамките на ОПЕРАТИВНА ПРОГРАМА “НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ ЗА ИНТЕЛИГЕНТЕН РАСТЕЖ 2014-2020” (ОП НОИР) и в рамките на проекта ЦВП ”Университети за Наука, Информатика и Технологии в е-обществото (УНИТе)” BG05M2OP001-1.001-0004”.

**Дисертационният труд съдържа 127 страници, 45 фигури и 23 таблици.  
Цитирани са 105 литературни източника.**

#### ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

Е.Д.С. – електродвижеща сила

ТД – термодинамичен

ТДБД – термодинамична база от данни

RH – relative humidity – относителна влажност

RN-radionucleides

DRH - deliquescence relative humidity – втечняваща относителна влажност

MDRH – mutual deliquescence relative humidity – взаимно втечняваща относителна влажност

UCSD – University of California San Diego – Калифорнийски Университет, Сан Диего

VOC – volative organic compound – летливи органични съединения

ХТ – концентрация-температура

ХТР – концентрация-температура-налягане

$\beta^0$ ,  $\beta^1$ ,  $\beta^2$ , и  $C^\phi$  - бинерни параметри в уравненията на Питцер

$a_w$ -активност на водата

$\phi$  – осмотичен коефициент

$\gamma$  – коефициент на активност

$\theta(MN)$  и  $\psi(MNX)$  - параметри на смесване в уравненията на Питцер

$K_{sp}^\circ$  -термодинамично произведение на разтворимост

$\Delta_f G_m^\circ$  -стандртна моларна Гиббс енергия на образуване

## Термодинамика на електролитни разтвори. Експериментални и моделни изследвания

**Ключови думи:** химично и геохимично компютърно моделиране; подход на Питцер; активност в електролитни и неелектролитни разтвори; твърдо-течно-газ фазово стабилно и мета-стабилно равновесие; науки за Земята; химия на околната среда; аерозолна атмосферна химия; атмосферно замърсяване; глобално затопляне и климатични промени; разрушаване на озоновия слой; стратегии за съхранение на ядрени отпадъци; добив на минерални ресурси, нефт и газ, и геотермална енергия; активности и химично равновесие; термодинамични модели за поведението на разтворите и химичното равновесие в бинерни ацетатни, рубидиеви, цезиеви и селенатни системи и в смесени тройни рубидиеви, цезиеви и селенатни системи; експериментални изследвания върху разтворимостите в системата  $\text{LiBr-CaBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ ; Синтез и охарактеризиране на селенатни твърди фази:  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot\text{H}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## 1. Цел и задачи

Конструирани са термодинамични модели за изчисление на стойностите на важни термодинамични характеристики на твърдите фази кристализиращи от наситените разтвори в ацетатни, селенатни, рубидиеви и цезиеви системи при  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Екологичното равновесие на много природни системи е нарушено в слединдустриалния период. За разрешаването на екологични проблеми, касаещи атмосферните процеси и количеството и качеството на природните води, усилията на научните колективи са фокусирани върху разработването на фрагментарни модели, работещи с ограничен брой моделни параметри. Като резултат, в тези изследвания природните системи не се разглеждат в тяхната комплексност и динамика и често моделните предвиждания са в пълно несъответствие с лабораторните експерименти и полевите измервания.

Обобщените в този труд научни изследвания са част от един мащабен проект, и конкретно се концентрират върху създаването на всеобхватни и точни рН-концентрация-температура (ХТ) вариращи, добре валидирани и термодинамично-обосновани модели за стабилно и мета-стабилно фазово равновесие в природни и индустриални системи със особена важност за екологията и индустрията.

Моделите са разработени на базата на подхода на Питцер за междуионно взаимодействие, като са използвани всички налични експериментални данни за целия концентрационен интервал на съществуване на разтворите. Моделите са конструирани и с прилагането на различни подходи за параметризиране с цел достигането на максимална точност и отлично съответствие с достъпните експериментални данни. Новоразработените модели разглеждат кристализацията на твърди фази от наситените бинерни и тройни разтвори, т.е. твърдо-течното равновесие. По този начин те значително разширяват максималната концентрация на приложимост на моделите, спрямо тези докладвани в литературата.

**1.1.** Главните задачи в този проект са параметризиране, валидиране и приложение на модели за следните 24 бинерни системи при  $25^{\circ}\text{C}$ :

- а) За бинерни ацетатни системи от типа 1-1:  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{H}_2\text{O}$ ; ацетатни системи от типа 2-1:  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2-\text{H}_2\text{O}$ ;

- б) За бинерни рубидиеви системи от типа 1-1:  $\text{RbCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{RbBr-H}_2\text{O}$ ; рубидиева система от типа 1-2:  $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ;
- в) За бинерни цезиеви системи от типа 1-1:  $\text{CsCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{CsBr-H}_2\text{O}$ ; цезиева система от типа 1-2:  $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ;
- г) За бинерни селенатни системи от типа 1-2:  $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ; селенатни система от типа 2-2:  $\text{MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ;

**1.2.** Разработване и валидиране на термодинамични модели за поведението на разтворите и твърдо-течното равновесие в смесените системи от ниски до много високи концентрации при  $25^\circ\text{C}$ :

- а) За 3 рубидиеви системи от типа 1-1+2-1  $\text{RbCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbBr-MgBr}_2\text{-H}_2\text{O}$  и рубидиева система от типа 1-2+2-2  $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ;
- б) За 3 цезиеви системи от типа 1-1+2-1  $\text{CsCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsBr-MgBr}_2\text{-H}_2\text{O}$  и цезиева система от типа 1-2+2-2  $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ;
- в) За 4 селенатни системи от типа 1-2+2-2  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-CdSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-FeSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4\text{-FeSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-FeSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ;

**1.3.** Експерименталните лабораторни изследвания включват определяне на разтворимостите в системата  $\text{LiBr-CaBr}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $35^\circ\text{C}$  и  $50^\circ\text{C}$ . Синтез и охарактеризиране на селенатни твърди фази:  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot\text{H}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## **2. Увод**

### **2.1. Актуалност и значимост на научната проблематика**

Компютърни термодинамични модели, които предвиждат поведението на разтворите и равновесието твърдо-течно-газ с голяма точност, близка до експерименталната имат широко приложение. Те могат да симулират комплексните изменения протичащи в природата и също така точно да дублират условията на протичане на тези процеси. Провеждането на подобно лабораторно изследване е много труден и скъп процес. Ето защо, подобни модели биха могли да бъдат мощно предвиждащо и интерпретиращо средство при изучаването на геохимията на природните води и минералните депозити, при решаването на екологични проблеми и при оптимизирането на индустриални процеси. Разработването на точни и надеждни модели за природни системи, отчитайки тяхната комплексност и динамика, е труден и предизвикателен процес, изискващ сериозни познания в много области на

природознанието (химията, физиката, и физикохимията, химичното равновесие, и термодинамиката) и компютърните науки, и значителен опит.

Природните системи са отворени системи намиращи се постоянно в динамично състояние, и техните най-важни характеристики са комплексност, чувствителност и подвижност. Поради това, параметризацията на всеобхватен модел за природна система изисква използването в единен комплекс на всички достъпни експериментални лабораторни и полеви данни от всякакъв тип. Този тип модели трябва да отчитат всички възможни течни и твърди компоненти и равновесни реакции и тяхната динамика, т.е. вариране с температурата, налягането, рН, състав на разтворите, и стехиометрията на твърдите фази.

Подхода на специфично взаимодействие за описване свойствата на електролитни разтвори, въведен от Кенет Питцер (Pitzer 1973, 1991) е едно изключително научно откритие във физикохимията, което значително ускори конструирането на точни термодинамични модели. Базисните уравнения на Питцер са описани и широко дискутирани в литературата (Pitzer 1973, Harvie et al., 1984; Christov, 2001, 2005, 2009; Christov and Moller, 2004). Малкият брой моделни параметри, отчитащи йонните взаимодействия дори и във високо-концентрирани многокомпонентни разтвори и сравнително несложните фундаментални уравнения, позволяващи сравнително лесно компютризиране допринасят за това подхода на Питцер да стане най-широко използваният в термодинамичните изследвания и в научната литература. Поради това, че в модела описването на течната фаза се базира на свободната енергия на разтвора, всички фундаментални уравнения за активностните свойства са съвместими. Това позволява различен тип данни (активност на водата, осмотични коефициенти, Е.Д.С., данни по разтворимостта и др.) да бъдат използвани при определянето на моделните параметри и изчислението на други термодинамични функции (Harvie et al., 1984; Christov, 2005; 2009a; Christov and Moller 2004a). Параметризирането на моделите интегрира всички достъпни експериментални данни в единична функционална форма, която може да бъде екстраполирана за симулирането поведението на широк спектър от природни и индустриални комплексни системи при необходимите за изследването условия. Валидирането на съответния модел включва сравнение между моделните предвиждания и такива данни, които не са използвани при подбора на моделните параметри.

### **3. АНАЛИЗ НА СЪСТОЯНИЕТО НА ИЗСЛЕДВАНИЯТА ПО ПРОБЛЕМА**

#### **3.1. Програми за съхранение на ядрени отпадъци**

Разработването на програмите за изграждане на геохимични хранилища за ядрени отпадъци изисква предварително окомплектоване на база от термодинамични данни (TDDDB/ТДБД), позволяваща коректно да бъдат описани свойствата на разтворите и характеристиките на кристализиращите твърди фази в многокомпонентните геофлуиди, както и възможните изменения в твърдо-течното фазово равновесие за период от хиляди (> 40 К) години. Най-мощните ТДБД за геохимично складиране на ядрени отпадъци, разработени до сега са: US Yucca Mountain TDDDB (USA- виж Sandia National Laboratories (2005) в литературата), THEREDA (Germany-EU – виж Altmaier et al., 2011 в литературата), NWMO (CA- виж Christov et al., 2012), ANDRA (Fr- виж Lassin et al., 2020). Всички те са изцяло изградени на базата на подхода на К.С. Питцер, като почти всички моделни параметри са взети от литературата, след предварително оценка на тяхната коректност. За съжаление, голяма част от докладваните в литературата модели са концентрационно ограничени, и не могат да опишат коректно характеристиките на разтворите и на кристализиращите твърди фази за целия концентрационен интервал. Тези ТДБД включват модели за поведението на разтворите (т.е. параметри на Питцер) и термодинамични характеристики на кристализиращите от тях твърди фази 1) в разширената морска система, 2) за системи на преходните метали, 3) за циментови твърди фази, както и на 4) цезий, рубидий, желязото, силиция и алуминия, както и за 5) високо-концентрирани флуоридни и нитратни системи. По-вече от 200 разработени от Christov и Christov et al. модела, докладвани в по-вече от 35 научни труда са директно внедрени (без изменения) в Yucca Mountain TDDDB, THEREDA, NWMO (CA), и ANDRA (Fr).

Нитратните и Цезиевите системи играят много важна роля при разработването на правителствените програми за изграждане на подземно хранилище за ядрени отпадъци. Съвременните стратегии за дълготрайното съхранение на ядрени отпадъци със среден интензитет на радиоактивност планират тяхното складиране в дълбочинни глинести образувания, състоящи се от суха утайка от отпадъчните води получени при третирането на ядрените отпадъци. Тези утайки съдържат значителни количества нитрати, и радиоактивни елементи. Планира се ядрените отпадъци да се затворят в специфични метални ниско-корозивни контейнери от неръждаема стомана в бетонни саркофази, и поставени в подземни кухни, вкопани в аргилитна скална маса с много ниска



пропускливост. Аргилитът е вид седиментна скала, съставена главно от глинести частици. Химичният състав на аргилитите може да бъде различен, но най-често те имат високо съдържание на алуминий и силиций оксиди/хидроксида, както и различно количество алкални и алкалоземни катиони. В случай, че по време на периода на обезвреждане до сухата утайка от ядрени отпадъци достигне вода, това би довело до потенциално разтваряне на големи количества на нитрати, което впоследствие води до формирането на силен солен, корозивен флуид с висока реактивност. Тази реактивност в нитратните системи е характеризирана в предишни наши изследвания (Lassin et al., 2020; Donchev et al. 2022).

Познаването на термодинамичните характеристики на тежките алкални и алкалоземни метални йони в концентрирани разтвори на морската сол е от съществено значение за моделиране на транспортирането на радиоактивни продукти в дълготрайни хранилища за безопасно складиране на радиоактивни отпадъци в твърди солеви форми. Сред по-разпространените продукти на отработено ядрено гориво са РадиоНуклидите (РН)  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  с период на полуразпад съответно 30.17 и 28.2 години. Тези РН са критични при проектирането на хранилището поради интензивното гама излъчване и топлината, генерирана от процеса на разпад, както и високата разтворимост на техните халогенидни твърди фази. Корозията на резервоарите за отработено гориво на базата на стомана може да бъде причинена от техния контакт с вода и формирането на течни аерозоли на стоманената повърхност. Това би довело до образуването на корозивни продукти, които ускоряват процеса на корозия и образуването на пукнатини, които могат да доведат до изтичане на радиоактивни продукти. Международните концепции за хранилища на ядрени отпадъци се основават главно на геоложки бариери, съставени от сол, глинеста скала или кристална скала. Морската каменна сол има ниска пропускливост за газове и течности при естествени условия на изхвърляне и висока топлопроводимост. От друга страна, високо-пластичните свойства на солената скала позволяват уплътняването на кухините, останали след окончателното затваряне на хранилището.

### **3.2. Селен и неговото значение за човешкият организъм**

Органичните форми на селена се намират в растенията, плодовете, семената и особено в бразилските ядки под формата на селенити, изграждащи молекулите на аминокиселини селеноцистеин и селенометионин. Препоръчителна дневна доза на Se варира от 50 до 600  $\mu\text{g}/\text{ден}$  в зависимост от географското положение на почвата, на която се отглеждат хранителните продукти. В случай на много ниското съдържание на Se в

почвата води до редица заболявания, като кардиомиопатия на Кешан (Chen J., 2012). Също зърнените култури са важен източник на селен в храната. Съществуват значителна разлика на съдържанието на селен в зърнените култури в зависимост от това, къде се отглеждат: Северна Америка (0,3 – 1,3 µg/g), Швеция (0,007 – 0,22 µg/g). В морските продукти съдържанието на селен варира 0,1 – 3,9 µg/g. Преди десетилетия се е предполагало, че селенът може да има предпазващо от рак действие. Недостика на селен допринася за увеличаването на честота при злокачествените тумори (Spallholz J., 1994), както и увеличаване на вирусните инфекции (Beck M., Nelson H., Shi Q., Van Dael P., Schiffrin E., Blum S., 2001). В човешкият организъм селена е микроелемент и неговата ролята за човешкото здраве е разгледана обстойно от Brown и Arthur (Brown K., Arthur J., 2001)

Селена има значима терапевтична и защита функция в организма срещу оксидативния стрес (Bai K., Hong B., Hong Z., Sun J., Wang C, 2017). Оксидативния стрес е следствие на нарушения естествения баланс между антиоксидантите и химически реактивните йонизиращи видове в човешкия организъм. В следствието на дисбаланса настъпват увреждания на макромолекулите в организма, като е възможно значително да увеличи риска редица заболявания включително рак (Yoshikawa T., Naito Y., 2002).

## 4. НАУЧНА МЕТОДОЛОГИЯ НА ИЗСЛЕДВАНИЯТА

### 4.1. Подход на Питцер за междуионно взаимодействие в електролитни системи

Моделите, които са и ще бъдат разработени в този мащабен проект са базирани изцяло на подхода за междуионно взаимодействие, развит от К.С. Питцер (Pitzer 1973). Базисните уравнения на Питцер са описани и широко дискутирани в литературата (Harvie et al., 1984; Moller et al., 2006; Christov, 2005, 2009; Christov and Moller, 2004). Тук ние даваме само уравнението за коефициента на активност  $\gamma_{(M^+)}$  на даден катион (M) и неговите взаимодействия с другите разтворени:

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma}(I) + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca}) + \sum_a \sum_{a' < a} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + \sum_n m_n (2\lambda_{nM}) + \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{naM} \quad (1)$$

където:

$$B_{MX} = \beta^{(0)}_{MX} + \beta^{(1)}_{MX} g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta^{(2)}_{MX} g(\alpha_2 \sqrt{I}), \quad (2)$$

където:  $g(x) = 2[1 - (1 + x)e^{-x}] / x^2$ ,

$$Z = \sum m_i |z_i|,$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij} \text{ (I)},$$

Уравнение (2) е симетрично по отношение на анионите. Символите “с” и “а” в уравнение (1) се отнасят за катионите и анионите, а “м” е тяхната молалност; В и Ф са измеряеми комбинации на вторичните вирални коефициенти; С и ψ са измеряеми комбинации на третичните вирални коефициенти. В и С се определят от данните за бинерните разтвори, а Ф и ψ - от данните за смесените разтвори.

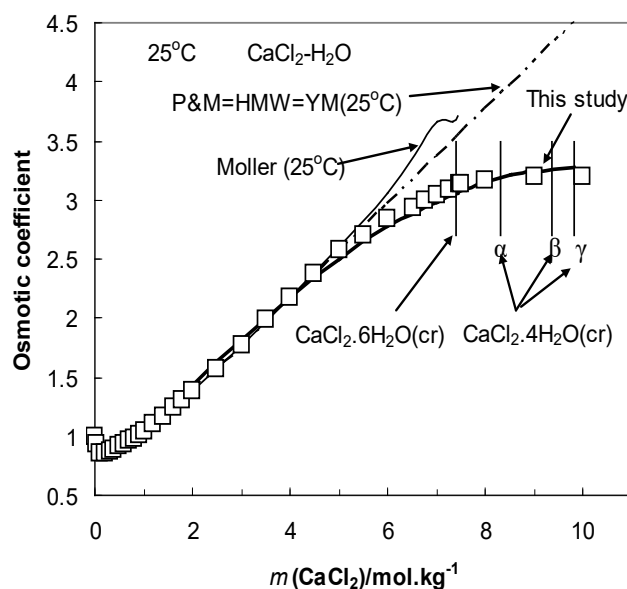
Най-общо, разработването на модел за смесена система от типа МХ-NX-H<sub>2</sub>O при постоянна температура и налягане изисква определянето на следните параметри на йонно взаимодействие в разтворите (виж фиг. 1): 1) бинерните параметри β<sup>0</sup>, β<sup>1</sup>, β<sup>2</sup>, и С<sup>φ</sup> за всяка анион-катион двойка за системата МХ-H<sub>2</sub>O; 2) бинерните параметри β<sup>0</sup>, β<sup>1</sup>, β<sup>2</sup>, и С<sup>φ</sup> за системата NX-H<sub>2</sub>O; 3) параметъра на смесване θ(MN) за катион-катион двойката; и 4) параметъра на смесване ψ(MNX) за всяко тройно йонно взаимодействие, при което не всички йони имат един и същ заряд. Конструирването на модел за твърдо-течно равновесие изисква също и определянето на 5) химическите потенциали на твърдите фази кристализиращи в бинерните системи МХ-H<sub>2</sub>O и NX-H<sub>2</sub>O, и 6) в смесените системи МХ-NX-H<sub>2</sub>O. Химическите потенциали (5 и 6) се определят на базата на определените параметри за разтворите и експериментални данни за разтворимостите. Параметрите λ и ξ са въведени от UCSD (University of California, San Diego) групата по химично моделиране за по точно предвиждане на разтворимостите на слаби електролити (напр. газове, (CO<sub>2</sub>(gas))) в електролитни разтвори (Harvie et al., 1984; Moller et al., 2006).

#### **4.2. Подходи за подбор и определяне на моделните параметри за бинерните системи**

Съгласно базисната теория на Питцер, за коректно описване на свойствата на една бинерна система е необходимо определянето на 3 (β<sup>0</sup>, β<sup>1</sup>, и С<sup>φ</sup>) (Pitzer and Mayorga, 1973) или 4 (β<sup>0</sup>, β<sup>1</sup>, β<sup>2</sup>, и С<sup>φ</sup>) (Pitzer and Mayorga, 1974) бинерни параметъра. Параметъра β<sup>2</sup> в уравнение (2) е въведен от Питцер (Pitzer and Mayorga, 1974) за да бъдат отчетени реакциите на асоциация при ниски концентрации в електролитите от типа 2-2 (напр. MgSO<sub>4</sub>). Използването на 4-ти бинерен параметър (β<sup>2</sup>) позволява коректно описание на термодинамичните характеристики на 2-2 разтворите в широк концентрационен интервал и включването в модела на твърдо-течното равновесие. За всеки друг тип

електролитни системи Питцер предлага използването на подхода с 3 параметъра. Трябва да се отбележи, че в своите модели Питцер и съавтори (Pitzer and Mayorga, 1973, 1974) не разглеждат кристализацията на твърди фази, т.е. твърдо-течното равновесие и че максималната концентрация на приложимост на тези модели е  $6 \text{ mol.kg}^{-1}$ . В своите модели за всеки друг от 2-2 тип електролитни бинерни системи Kim and Frederick (1988) също използват подхода с 3 моделни параметъра и не разглеждат кристализацията на твърди фази. Като резултат моделите на Kim and Frederick (1988) за много висококонцентрирани бинерни разтвори са в несъответствие с експерименталните данни за активностите при ниски концентрации (виж обобщенията в Christov, 2005; Lassin et al., 2015; Donchev and Christov, 2020).

UCSD групата по геохимично моделиране е първата изследователска група, която прилага т.нар. подход за разтворимостите (solubility approach), базиран изцяло на стандартния формализъм на Питцер и прилага този подход за построяване на фазовите диаграми на стабилно равновесие в морската система ( $25^\circ\text{C}$ : Harvie et al., 1984). И в тези модели обаче, пак е наложено ограничението за максимална концентрация на приложимост на моделите до  $6 \text{ mol.kg}^{-1}$  (Moller, 1988). Причината за това ограничение е поведението на  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  разтворите.



Фиг. 1. Стабилно ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и метастабилно ( $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , и  $\gamma\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) равновесие в бинерната система  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Експерименталните ( $\phi$ ) данни са от Mikulin (1968). Вертикалните линии показват молалността на насищане за разтворите в равновесие със стабилните и метастабилните при  $T = 298.15 \text{ K}$  твърди

фази (Mikulin, 1968). Плътната непрекъсната линия показва изчислените осмотични коефициенти съгласно разработения краен модел за системата  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Christov, unpub.). Обозначения във фигурата: YM = Yucca Mountain Thermodynamic Database; P&M= Pitzer and Mayorga (1973); Moller= Moller (1988); HMW = Harvie et al., (1984).

За  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  системата се наблюдава т.нар. „плавен максимум” на зависимостите ( $\phi$ ,  $\gamma_{\pm}$ ) срещу концентрацията. Според данните в литературата много електролитни системи показват поведение близко до това на  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  системата (виж компилациите на Mikulin, 1968; Robinson and Stokes, 1959; Hamer and Wu, 1972 и Christov, 2005). Съгласно обобщенията направени в предишни изследвания (Christov, 2000, 2004, 2005, 2012) параметъра  $\beta^0$  е отговорен и отчита йонните взаимодействия при ниски концентрации, докато  $C^{\phi}$  параметъра - при високи концентрации. Параметъра  $\beta^1$  отчита йонните взаимодействия в междинния концентрационен интервал. Като резултат, поведението на  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  разтворите в интервала от 1 до  $10 \text{ mol.kg}^{-1}$  (Фиг. 1) би следвало да се опише само от определените стойности на 2 параметъра ( $\beta^1$  и  $C^{\phi}$ ). Това е възможно единствено за разтвори с линейна ( $\phi$ ,  $\gamma_{\pm}$ ,  $a_w$ ) зависимост при средно-високи и високи концентрации. От чисто математическа гледна точка, в случая на електролитни системи със т.нар. „плавен максимум” на зависимостта ( $\phi$ ,  $\gamma_{\pm}$ ,  $a_w$ ) срещу концентрацията определянето на работещ комплекс от бинерни ( $\beta^0$ ,  $\beta^1$  и  $C^{\phi}$ ) параметри се оказва невъзможна за решаване задача. Това е и главната причина за същественото отклонение между експерименталните  $\phi$  данни (виж символите на Фиг. 1), и предвижданията на предложените в литературата модели при високи концентрации на  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Тези модели не могат да отчетат метастабилната кристализация на  $\alpha\text{-CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{-CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , и  $\gamma\text{-CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Фиг. 1) минералите. Ето защо, кристализацията на  $\alpha\text{-CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{-CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , и  $\gamma\text{-CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  е единствената термодинамично изгодна метастабилна кристализация в системата Na-K-Mg-Ca-Cl-Br-I-H<sub>2</sub>O. Трябва да се отбележи, че според разработените в предишни изследвания Т-вариращи модели, увеличаването на температурата води до промяна в ( $\phi$ ,  $\gamma_{\pm}$ ,  $a_w$ ) зависимостите в посока на „плавен максимум”, и по този начин стабилизира метастабилното равновесие в много от разглежданите бинерни и смесени системи (виж Christov, 2009а,в; Christov, 2011а, в, 2012а, в, с, d). Тук възниква и големия проблем за възможността да се разработи модел, който коректно да предвиди поведението на системите от типа на  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (или тези показващи „плавен максимум”) при екстремално високи концентрации. Този въпрос е дискутиран в продължение на много години и от много колеги, като за пример най-често

е използван именно модела за системата  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Някои просто стигат до абсурдния извод, че подхода на Питцер е неприложим за коректно описание на поведението на високо-концентрирани разтвори ( $>6 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) (Moller, 1988; Gruszkiewicz и Simonson, 2005). Други предлагат т.нар. молна-фракция (mole fraction версия) на подхода на Питцер (Petrenko и Pitzer (1997)). Трети разработват модели, като включват в своите разглеждания допълнителни, и много често несъществуващи комплекси в разтворите (виж дискусията в Christov, 2012c). Четвърти разработват т.нар. „много-параметри“ (multi parameters) модели (Gruszkiewicz и Simonson, 2005), определяйки по-вече от 40 концентрационно зависими бинерни параметри на йонно взаимодействие.

За да отчете асоциационните ефекти при високи концентрации Христов (Christov, 1998-2009; Christov and co-authors, 2004) прилага една нова разширена версия на модела на Питцер, а именно използвайки подход включващ 4 моделни параметъра ( $\beta^0$ ,  $\beta^1$ ,  $\beta^2$  и  $C^\phi$ ) (уравнение (2)) и варирайки в стойностите на емпиричните коефициенти  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  във фундаменталните уравнения на Питцер (уравнение (1)). Този подход (разширен подход 1) позволява на автора да разработи модели, които изключително коректно описват поведението, както на ниско-, така и на високо-концентрирани разтвори от типа на  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  и имащи различна стехиометрия: 1-1 ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ; Christov, 2005), 1-2 ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; Christov, 2000, 2002), 2-1 ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ; 1995, 2000; 2005; 3-1( $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ ; Christov, 2005);  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ , Guignot et al., 2019), 3-2( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; Christov, 2001, 2002, 2003; 2005).

Както е показано на фигура 1 крайните напълно параметеризирани модели са в отлично съответствие със експерименталните данни за целия концентрационен интервал на разтворите, включително и за преситените разтвори. Това сравнение още веднъж показва, че при много акуратно прилагане на разширените версии на подхода на Питцер, няма концентрационни и температурни ограничения за неговото използване. Само подобен тип моделни подходи и методи без ограничения могат да бъдат използвани при разработването на модели за природен тип многокомпонентни системи. Само този тип модели описват с достатъчна точност установеното в продължение на милиони години в природата равновесие. Разработването на такъв тип модели, без концентрационно ограничение при тяхното прилагане, е от особено голямо значение при моделирането на природното равновесие. Причината за това е, че стабилното равновесие постигнато в лабораторни условия, всъщност е често термодинамично по нестабилно в една отворена природна система. Ето защо много често полевите експерименти и проби от седименти и равновесните на тях природни флуиди показват, че природното равновесие по скоро се

определя от метастабилното равновесие на минералите, а не от експериментално определеното в лабораторни условия стабилно равновесие. Въпроса за това, за кои системи и при какви ХТР (концентрация, температура, налягане) – условия метастабилното равновесие е определящо вълнува учени геохимици, биохимици, и геофизици занимаващи се с проблемите на качеството на природните води, технолози от нефтената и газовата индустрия и производството на минерални ресурси от природни флуиди (например литиеви соли от морски флуиди), както и изследователи занимаващи се със стратегиите за складиране на ядрени отпадъци и въглероден двуокис. Напоследък въпросите свързани с метастабилното равновесие е и от особена важност за атмосферната аерозолна химия и физика. Решаването на тези въпроси би довело и до по-добро разбиране на реакционния механизъм в атмосферата, водещ до климатичните промени на Земята, както и до разрушаването на озоновия атмосферен слой. Поради изключителната сложност на експериментите в една отворена равновесна природна геохимична или атмосферна система, разработването на коректни модели описващи коректно, както свойствата на ненаситените разтвори, така и стабилното (от наситените разтвори) и метастабилното (от преситените силно концентрирани разтвори) равновесие придобива особена важност.

#### **4.3. Моделна технология за определяне параметрите на смесване и термодинамичните характеристики на кристализиращите твърди фази**

Използваната от нас моделна технология за определяне на параметрите на междуйонно взаимодействие ( $\theta$ ,  $\psi$ ) в тройните системи и химическия потенциал (респективно термодинамичното произведение на разтворимост) на кристализиращите от наситените бинерни и смесени разтвори твърди фази е описана подробно в предишни публикации на Christov (Andre et al., 2015, 2019; Christov и Christov et al., 1998-2020). Тук ще дадем само някои основни принципи, както и някои специфични подходи при разработването на температурно вариращи, или при стандартна температура модели, описващи с максимално възможна точност, както поведението на разтвореното и разтворителя в ненаситените разтвори, така и стабилното и метастабилното твърдо-течно равновесие в тройни и многокомпонентни природен тип системи. Тези подходи и принципи са приложени за всички модели, разработени в тази дисертация и представени в параграф „Получени резултати и дискусия”.

-В модела за всяка една многокомпонентна система са включени всички подсистеми, като се определят всички възможни параметри на смесване ( $\theta$ ,  $\psi$ ) за тройните системи за целия концентрационен и температурен интервал на базата от

данни. Модела включва всички експериментално идентифицирани твърди фази, кристализиращи от наситените бинерни и смесени разтвори.

-Химическият потенциал ( $\Delta_f G_m^0$ ), и респективно термодинамичното произведение на разтворимост ( $K_{sp}^0$ ) на кристализиращите от наситените бинерни и смесени разтвори твърди фази се изчисляват на базата на определените от Питцер параметри и експерименталните данни за тяхната разтворимост (Solubility Approach: Harvie et al., 1984; Christov and Moller, 2004ab; Christov, 1998-2020), съгласно зависимости (3 и 4).

При фазово и химично равновесие на дадена сол с нейния наситен разтвор трябва да е изпълнено условие (3):

$K_{sp}^0$  vs. salt composition за прости и двойни соли:

$$K_{sp}^0(\text{CsX}) = \gamma_{(\pm)}(\text{sat}) \times m(\text{sat})^2$$

$$K_{sp}^0(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 4 \cdot \gamma_{(\pm)}^s m(\text{sat})^3 \cdot a_w^s$$

$$K_{sp}^0(\text{CsCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 9 \gamma_{(\pm)}^s (\text{CsCl})^2 \cdot \gamma_{(\pm)}^s (\text{MgCl}_2)^3 m(\text{sat})^5 \cdot a_w^s \quad (3)$$

В тази работа са определени Питцер-параметрите за бинерните системи, използвайки експерименталната база от данни за целия концентрационен интервал на съществуване на разтворите, включително данните за наситените разтвори. Моделите за бинерните системи включват експериментално идентифицираните твърди фази, кристализиращи от наситените бинерни разтвори. Това ни позволи да определим важни термодинамични характеристики на кристализиращите от наситените бинерни разтвори твърди фази.

Изчислените стойности на произведението на разтворимост на кристализиращите прости соли в бинерните системи, и двойни, и тройни соли в смесените системи са директно използвани за определяне на стойностите на тяхната стандартна молна енергия на образуване ( $\Delta_f G_m^0$ )(ур. 4):

$K_{sp}^0$  vs. standard chemical potential:

$$RT \ln K_{sp}^0(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \Delta_f G_m^0(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G_m^0(\text{Mg}^{2+}) - 2\Delta_f G_m^0(\text{Cl}^-) - 6\Delta_f G_m^0(\text{H}_2\text{O}) \quad (4)$$

За да се избегне т. нар. „препокриващ ефект” на параметрите, бинерните параметри се определят на базата на данни само за бинерните системи, а тройните параметри са определени на базата на данни само за смесените системи (Christov, 2001, 2005).



-При определяне на параметрите на смесване за тройните системи, новоопределените бинерни параметри и термодинамичното произведение на разтворимост на кристализиращите от наситените бинерни разтвори твърди фази са въведени в моделите за смесените системи без промяна. Поради това, може да се твърди, че разработените модели за тройните системи представляват един много важен тест за коректността на моделите за твърдо – течно равновесие в съответните бинерни системи.

-За определяне на параметрите на смесване ( $\Theta$  and  $\Psi$ ) се използват данни за активностите (когато има такива), и данни за разтворимостите в тройните системи. Според принципите на твърдо-течното равновесие,  $\Theta$  and  $\Psi$  се евалюират така че, произведението на разтворимост на всяка една от кристализиращите твърди фази е константна величина за целия клон на изотермата на разтворимост за съответната фаза и равно на това, определено в бинерната система:

$$\ln \{K_{sp}^{\circ}(l_1, l_2, l_3; m_1, m_2)\} = \text{const} \quad (5)$$

-Инвариантната (евтониичната) точка в тройната система е точката в която са изпълнени две условия, описващи изотермата на разтворимост за 2 твърди фази. Така, в евтониичната точка:

$$\begin{aligned} \ln \{K_{sp}^{\circ}(l_1, l_2, l_3; m_1, m_2)\} &= \text{const}' \\ \ln \{K_{sp}^{\circ}(l'_1, l'_2, l'_3; m_1, m_2)\} &= \text{const}'' \end{aligned} \quad (6)$$

-Моделите за бинерните и тройни подсистеми са валидни до концентрациите на насищане и пресищане на разтворите и затова могат да бъдат прилагани за предвиждане на фазовите равновесия в многокомпонентни природни системи. Предвидени са фазовите равновесия и при температури извън температурния интервал на експерименталните данни (Christov, 2009).

-При изчисление на параметрите на смесване ( $\psi(MNX)$ ) за тройните системи,  $\theta(MN)$ - параметрите са същите като докладваните в литературата (определени от нас или от други автори). Това означава, че напр. при конструирането на модела за Na-Ca-Br-H<sub>2</sub>O системата (Christov, 2011b) при определена температура, ние варирахме само стойностите на  $\psi(\text{Na, Ca, Br})$  параметъра, запазвайки същата стойност за параметъра  $\theta(\text{Na, Ca})$  за същата температура, определен на базата на данните за съответната хлоридна (Na-Ca-Cl-H<sub>2</sub>O), сулфатна (Na-Ca-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O), и хидроксидна (Na-Ca-OH-H<sub>2</sub>O) система със същите катиони (Christov, 2005; Christov and Moller, 2004a). Прилагането на този подход прави разработените от нас модели за смесените системи съпоставими, и по този начин приложими при окомплектоването на термодинамичните бази от данни за многокомпонентни системи от различен тип, и респ. със различно приложение.

Експерименталните данни за разтворимостите в изследваните тук тройни рубидиеви, и цезиеви системи, необходими за определянето на моделните параметри на смесване са обобщени в справочниците на Zdanovskii et al. (2003) и Balarew et al. (1993), а за селенатните системи в Mihov (2022).

#### 4.4. Относителната влажност на втечняване (deliquescence relative humidity, DRH)

Физичното състояние и размерът на единична неорганична сол или на смес от соли са функция на относителната влажност (Relative Humidity: RH). Овлажняването е процес, при който разтворими твърди вещества адсорбират вода от въздуха, но при това аерозолната твърда частица не преминава от едно фазово състояние в друго, т.е. остават твърди. Втечняването (Deliquescence) на единична неорганична сол или на смес от соли е процес, при който адсорбцията на вода от въздуха води до образуването на изключително стабилни наситени водни разтвори на повърхността на частиците. Като резултат втечняването на единична неорганична сол е процес на спонтанно фазово изменение от твърда в течна фаза. Този фазов преход значително повишава реактивността на атмосферните морски частици, техните радиационни свойства и тяхната ефективност при формирането на облаците в атмосферата. Ето защо този термодинамичен процес пряко влияе върху глобалните климатични изменения на земята, както и на процесите на разрушаването на озоновия слой в атмосферата. Определянето на точката и механизма на втечняване на минералните комплекси също е от много голям интерес в много други области на знанието (хетерогенната химия на неорганичните соли, корозията на металите) и е от значение при определянето на програмите и стратегиите за геохимичното съхранение на ядрени отпадъци. От термодинамична гледна точка” втечняването” на твърдите аерозолни частици става възможно, когато RH в газовата среда е равна или е над втечняващата относителната влажност (deliquescence relative humidity, DRH) на солта или на смес от соли (mutual deliquescence relative humidity, MDRH). В рамките на равновесен модел сол-разтвор, относителната влажност е отнесена към активността на водата,  $a_w$  както следва (Christov, 2009; 2012):

$$a_w = P_w / P_w^{\circ} = DRH/100, \quad (7)$$

където  $P_w$  и  $P_w^{\circ}$  са съответно наляганията на парата на наситения разтвор и на чистата вода за дадена температура. Като резултат и DRH, и MDRH на наситените водни разтвори на солите зависят от температурата, от стехиометрията на солта, и от състава на равновесния разтвор. Поради голямата сложност на експериментите DRH/MDRH

данните за соли и най-вече за смеси от соли в тройни и многокомпонентни природен тип системи са много оскъдни. В предишни изследвания на Christov (2009, 2012) е показано, че модела на Питцер може да бъде прилаган за коректно определяне на DRH/MDRH стойностите както за единична неорганична сол, така и за смес от соли. В следващия параграф са табулирани изчислените DRH стойности за нитратните и флуоридните твърди фази, които са обект на нашите изследвания. Получените стойности се съгласуват много добре с резултатите дадени в литературата (Mikulín, 1968).

## **5. Получени резултати и дискусия**

В дисертацията валидирахме термодинамични модели докладвани от Christov (1997, 2005), and Christov et al. (1995-2003) за 10 селенатни бинерни системи, и от Balarew et al. (1993) и Palmer et al. (2002) за 3 рубидиеви, и 3 цезиеви бинерни ситеми. Разработени са нови термодинамични модели за 8 ацетатни бинерни системи, при 25°C. Моделите са разработени на базата на подхода на Питцер за междуионно взаимодействие. За да се избегне т. нар. „препокриващ ефект“ на параметрите, бинерните параметри са определени на базата на данните само за бинерните системи. В предишни изследвания на Christov (2009, 2011, 2012) е направен извода, че данните за осмотичните коефициенти ( $\phi$ ) при ниски и високи концентрации, получени на базата на изопиестичния метод са най-чувствителните данни за изчисляване на бинерните параметри. Всички достъпни в литературата сурови (а не изчислени) данни за осмотичните коефициенти ( $\phi$ ) в ненаситените, наситените и преситените.

### **5.1. Разработване на термодинамични модели за поведение на разтвори и твърдо-течно равновесие в ацетатни системи от типа 1-1, 1-2**

Новоразработените термодинамични модели за бинерните ацетатни системи от типа 1-1  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$  и системи от типа 2-1  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O}$  са в много добро съответствие с данните за осмотичните коефициенти представени от Hamer and Wu (1972) и Mikulín (1968). Валидираните термодинамични модели за бинерните рубидиеви системи от типа 1-1  $\text{RbCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbBr-H}_2\text{O}$  и система от типа 1-2  $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  са в много добро съответствие с данните за осмотичните коефициенти представени от Robinson and Stokes (1949), Goldberg (1981) и Mikulín (1968). Валидираните термодинамични модели за бинерните цезиевите системи  $\text{CsCl-H}_2\text{O}$ , и  $\text{CsBr-H}_2\text{O}$  са в много добро съответствие с данните за осмотичните

коэффициенты представени от Robinson and Stokes (1949) и Mikulin (1968). Валидирания модел за бинерната цезиева система  $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  е в добро съответствие с данните за осмотичния коефициент от Goldberg (1981) и Mikulin (1968) до 2 мола. Поради това бинерните параметри за  $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  са използвани при изграждането на модела за тройната система  $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Получено е добро съответствие модел-експеримент.

Валидираните термодинамични модели за бинерните селенатни системи от типа 1-2  $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , разработени в Christov и съавтори (1998, 1999, 2001, 2003) и моделите за 2-2 системите  $\text{MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , разработени в Christov (1997) са в много много добро съответствие с данните за осмотичните коефициенти представени в Christov и съавтори (1998, 1999, 2001, 2003) и Ojkova и Staneva (1989). Достъпните в литературата препоръчани стойности на средните коефициенти на активност ( $\gamma_{\pm}$ ) за бинерните системи са пряко зависими от използвания модел за изчисление. Ето защо, тези  $\gamma_{\pm}$  стойности не са използвани при параметризирането на моделите. Все пак, тези препоръчани  $\gamma_{\pm}$  стойности са ползвани при тестване на съвместимостта на моделите. Моделите са конструирани чрез прилагането на различни подходи за параметризиране с цел достигането на максимална точност и отлично съответствие със достъпните експериментални данни. В модела за всяка една от изследваните бинерни системи са определени всички възможни параметри за разтворите, а именно ( $\beta^0$ ,  $\beta^1$ ,  $\beta^2$  и  $C^{\phi}$ ), „работещи“ за целия концентрационен интервал на експерименталната база от данни. Установено е, че за голяма част от изследваните системи използването на разширен подход 1 т.е. изчисляване на четири параметъра ( $\beta^0$ ,  $\beta^1$ ,  $\beta^2$  и  $C^{\phi}$  приемайки  $\alpha_1 = 2$ , и варирайки в стойностите на  $\alpha_2$  води до отлично модел-експеримент съответствие (виж параграф Подходи за подбор и определяне на моделните параметри за бинерните системи). За да бъдат отчетени асоциационните ефекти в ниско-, и високо-концентрираните на  $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$  разтвори, за конструирането на модела ние варирахме и в стойностите на  $\alpha_1$  параметъра в уравненията на Питцер. В Таблица 1 е направено сравнение на Питцер параметрите на междуйонно взаимодействие за бинерни ацетатни системи. Табулирани са параметрите изчислени в рамките на това изследване, както и тези докладвани в литературата.

Таблица 1. Сравнение на Питцер параметрите на междуйонно взаимодействие за бинерни ацетатни системи  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$  (aq),  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$  (aq),  $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$  (aq),  $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{COO})$  (aq),  $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})$  (aq),  $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})$  (aq),  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (aq),  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

(aq), изчислени в рамките на това изследване и тези дадени в литературата. Означенията в таблицата съответно са:  $m$  (max) = максимална молалност ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ) на експерименталните данни, използвани при параметризиране и валидиране на модела;  $\sigma$  = стандартно отклонение от експерименталните данни за осмотичните коефициенти; и  $n$  е брой експериментални точки от експерименталните данни, използвани при параметризацията (посочени в скоби); Параметрите, използвани в по-нататъшните изчисления, са дадени като „приети параметри“ (accepted parameters).

System	Ref. Models /This study/model No.	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^\phi$	$\beta^{(2)}$	$\sigma$	$m$ (max)/ ( $\text{mol.kg}^{-1}$ )	Activity data ( $\phi$ ) Source
1-1 Systems										
Li(CH <sub>3</sub> COO) (aq)	K&F <sup>a</sup>	2	-	0.11215	0.20243	-0.00519	-	0.00117	4	Hamer&Wu (1972)
	P&M <sup>b</sup>	2	-	0.1124	0.2483	-0.00525	-	0.001	4	Robinson&Stokes (1965)
	This study (accepted)	2	-1	0.1101621	0.2526717	-0.005976593	0.0006792136	0.0003974	9	Mikulín (1968) (n=24)
Na(CH <sub>3</sub> COO) (aq)	K&F <sup>a</sup>	2	-	0.13723	0.34195	-0.00474	-	0.00096	3.5	Hamer&Wu (1972)
	P&M <sup>b</sup>	2	-	0.1426	0.3237	-0.00629	-	0.001	3.5	Robinson&Stokes (1965)
	This study (accepted)	2	1	0.1145735	0.1737538	-0.003332250	0.1261344	0.0003667	8	Mikulín (1968) (n=24)
K(CH <sub>3</sub> COO) (aq)	K&F <sup>a</sup>	2	-	0.15283	0.35513	-0.00432	-	0.00087	3.5	Hamer&Wu (1972)
	P&M <sup>b</sup>	2	-	0.1587	0.3251	-0.00660	-	0.001	3.5	Robinson&Stokes (1965)
	This study (accepted)	2	-1	0.1568094	0.3276846	-0.007273526	0.0004604949	0.00259	25	Mikulín (1968) (n=41)
Rb(CH <sub>3</sub> COO) (aq)	K&F <sup>a</sup>	2	-	0.16296	0.32918	-0.00561	-	0.00062	3.5	Hamer&Wu (1972)
	P&M <sup>b</sup>	2	-	0.1622	0.3353	-0.00551	-	0.001	3.5	Robinson&Stokes (1965)
	This study (accepted)	2.62	0.02	-2.247348	0.2646586	0.002146084	2.478809	0.0016081	40	Mikulín (1968) (n=48)
Cs(CH <sub>3</sub> COO) (aq)	K&F <sup>a</sup>	2	-	0.17144	0.32896	-0.00793	-	0.00063	3.5	Hamer&Wu (1972)
	P&M <sup>b</sup>	2	-	0.1628	0.3605	-0.00555	-	0.001	3.5	Robinson&Stokes (1965)

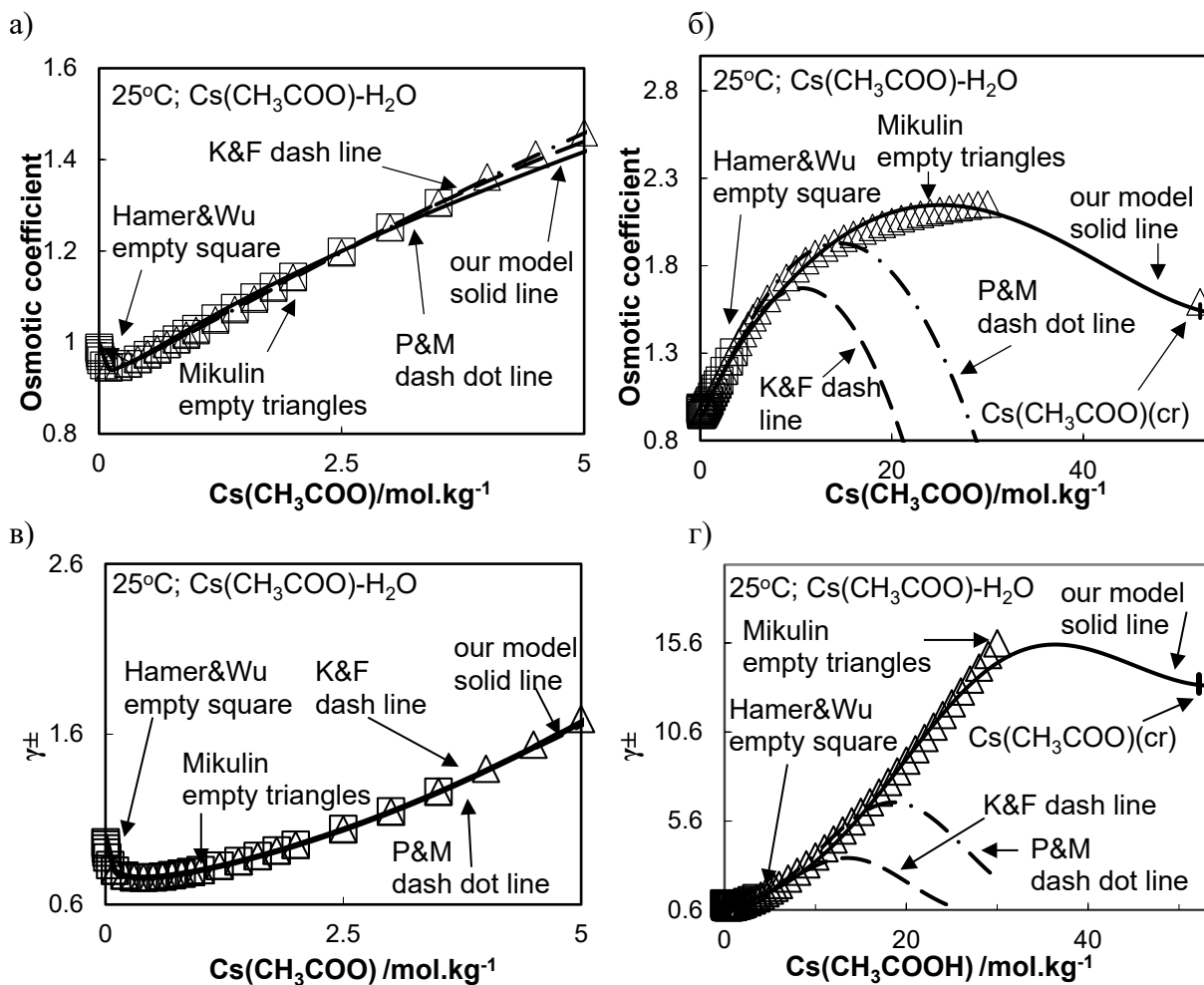
	This study (accepted)	-0.8	1	0.1121867	0.0001087	-0.002520496	0.2873556	0.0043650	53	Mikulin (1968) (n=47)
Ti(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (aq)	K&F <sup>a</sup>	2	-	0.00878	-0.04105	-0.00153	-	0.00215	6	Hamer&Wu (1972)
	P&M <sup>b</sup>	2	-	0.0082	0.0131	-0.00127	-	0.001	6	Robinson&Stokes (1965)
	This study (accepted)	2	1	0.02670215	0.1311124	-0.003260541	-0.09122355	0.0002064	6	Mikulin (1968) (n=23)
Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (aq)	K&F <sup>a</sup>	2	-	0.22930	2.04167	-0.01460	-	0.00370	4	Robinson&Stokes (1959)
	This study (accepted)	2	1	0.111212	-0.279428	0.000802	0.714664	0.002513	6	Mikulin (1968) (n=21)
Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (aq)	K&F <sup>a</sup>	2	-	0.28725	2.87507	-0.04539	-	0.00663	3.5	Robinson&Stokes (1959)
	This study (accepted)	2	1	-0.013209	-1.441129	0.005192	1.634772	0.002005	5	Mikulin (1968) (n=18)

a- Kim and Frederlck, 1988.

b- Pitzer and Mayorga, 1973

На Фиг. 2 е направено сравнение между моделно-изчислителните (линии) осмотични коефициенти ( $\phi$ ) (фигура 2б) и коефициенти на активност ( $\gamma_{\pm}$ ) (фигура 2г) за Cs(CH<sub>3</sub>COO) в неговите бинерни разтвори Cs(CH<sub>3</sub>COO)-H<sub>2</sub>O като функция от молалността на разтворите при T=25°C, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin (1968) празни триъгълници, Hammer and Wu (1972)- празни квадрати). С вертикални линии е дадена молалността на стабилна кристализация на твърда фаза в наситените разтвори Cs(CH<sub>3</sub>COO)-H<sub>2</sub>O (Mikulin, 1968). Показана е промяната на осмотичният коефициент ( $\phi$ ) (фигура 2а) и коефициента на активност ( $\gamma_{\pm}$ ) (фигура 2в) при ниска молалност. Предвижданията на модела разработен тук са дадени с тъмна непрекъсната линия (our model -solid line) на четирите фигури. Предвижданията на модела на Pitzer and Mayorga (1973) са дадени с прекъсната с линия (P&M dash dot line), а на модела на Kim and Frederick (1988) с прекъсната линия (K&F dash line).

Фиг. 2 (а, б, в, г)



В таблица 2 са сравнени изчислените стойности на натуралния логаритъм на термодинамичното произведение на разтворимост,  $K^{\circ sp}$ , относителната влажност на втечняване (DRH(%)), и на стандартната моларна свободна Гибс енергия на образуване,  $\Delta_f G^{\circ m}$ , на твърди фази кристализиращи от наситените разтвори в ацетатни системи от типа 1-1 и 2-1 при  $T = 298,15$  K. Изчисленията за твърдите фази се основават за приетите стойности на параметрите, дадени в таблица 1.

Състав на солта	m <sup>s</sup> (mol.kg <sup>-1</sup> )		lnK <sup>o</sup> <sub>sp</sub>	DRH(%)		Δ <sub>f</sub> G <sup>o</sup> <sub>m</sub> /(kJ.mol <sup>-1</sup> )		
	Експериментални <sup>a</sup>	Изчислени	Изчислени	Изчислени	Mikulin <sup>a</sup> (1968)	Изчислени <sup>c</sup>	Wagman et al <sup>b</sup> (1982)	Mikulin <sup>a</sup> (1968)
Li(CH <sub>3</sub> COO).2H <sub>2</sub> O(cr)	6.79	6.79	3.4669	72.81	72.70	-1128.28	-	- 1135.16
Na(CH <sub>3</sub> COO).3H <sub>2</sub> O(cr)	6.1	6.1	3.4977	73.46	73.5	-1333.93	-1328.6	- 1340.34
K(CH <sub>3</sub> COO).1,5H <sub>2</sub> O(cr)	23.8	23.8	7.7063	21.84	22.5	-989.17	-	- 997.26
Rb(CH <sub>3</sub> COO)(cr)	39.2	39.2	11.9479	9.77	~ 10	- 623.67	-	- 622.12
Cs(CH <sub>3</sub> COO)(cr)	52.2	52.2	13.0764	5.48	~ 5	-628.916	-	-
Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O(cr)	4.62	4.62	2.5138	72.47	72.9	-2135.704	-	- 2149.40
Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O(cr)	3	3	0.6006	87.33	87.4	-1535.03	-	- 1546.82

a- Mikulin G., 1968.

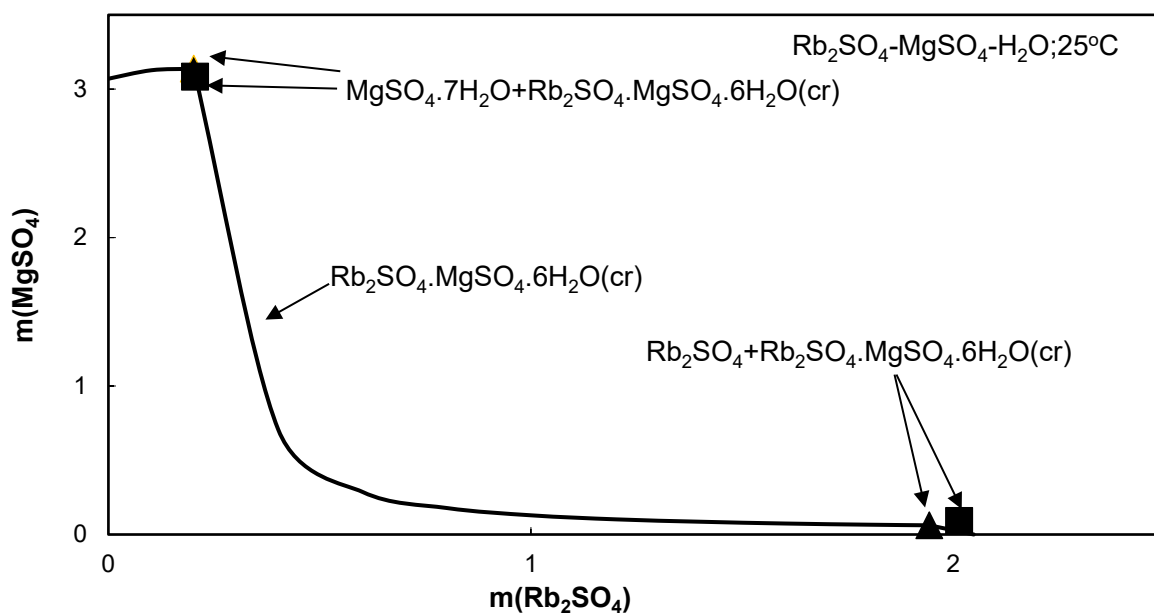
b- Wagman D., Evans W., Parker V., Schumm R., Halow I., Bayler S., Churney K., Nutall R., 1982.

c- Δ<sub>f</sub>G<sup>o</sup><sub>m</sub> стойностите за твърдите фази са изчислени на базата на дадените в Wagman et al. (1982) химически потенциали на компонентите в разтвора.

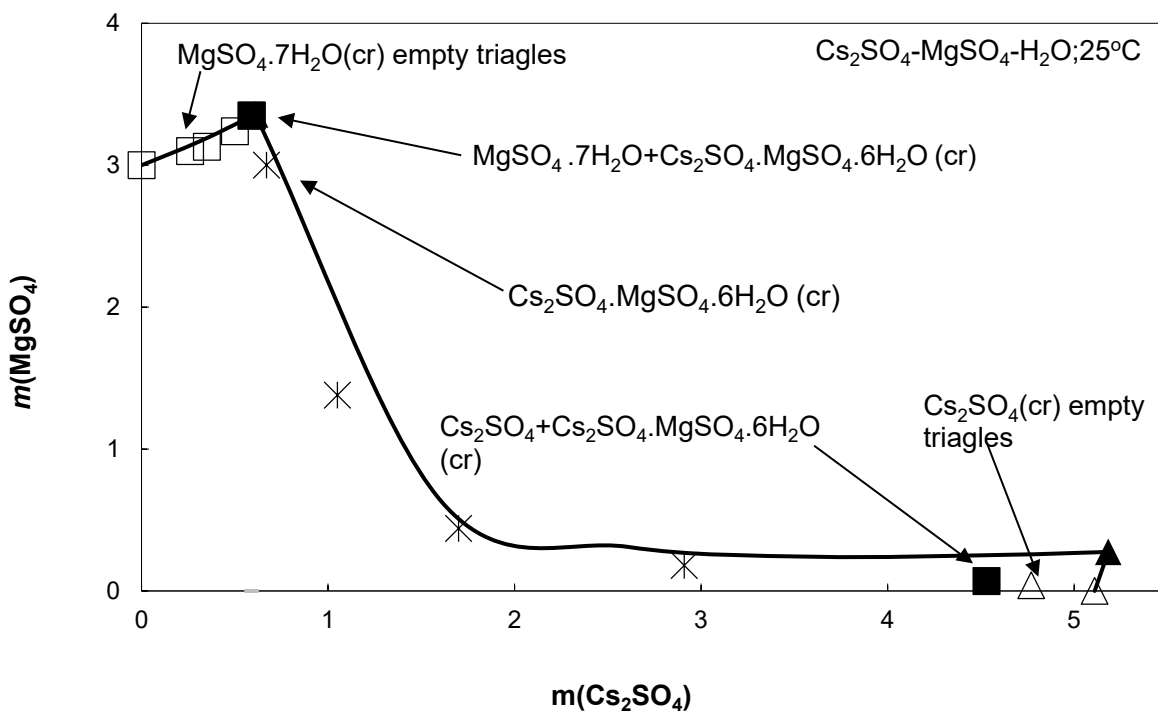
## 5.2. Разработване и валидиране на термодинамични модели за поведението на разтворите и твърдо-течното равновесие в смесените системи от ниски до много високи концентрации при 25°C

В дисертацията са разработени и валидирани термодинамични модели за твърдо-течното равновесие в 3 рубидиеви системи от типа 1-1+2-1 RbCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, RbBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и рубидиева система от типа 1-2+2-2 Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O; в 3 цезиеви системи от типа 1-1+2-1 CsCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CsBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и цезиева система от типа 1-2+2-2 Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O; и в 4 селенатни системи от типа 1-1+2-1 Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>-CdSeO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>-FeSeO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>-FeSeO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>-FeSeO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O от ниски до много високи концентрации при 25°C. За тези системи открихме данни за разтворимостите в Zdanovskii et al, 2003; Oykova et al. (1992), Mihov D. (2022), Balarew et al. (1993). Моделите са разработени следвайки изцяло моделната технология подробно описана в параграф "Научна методологич на изследванията"

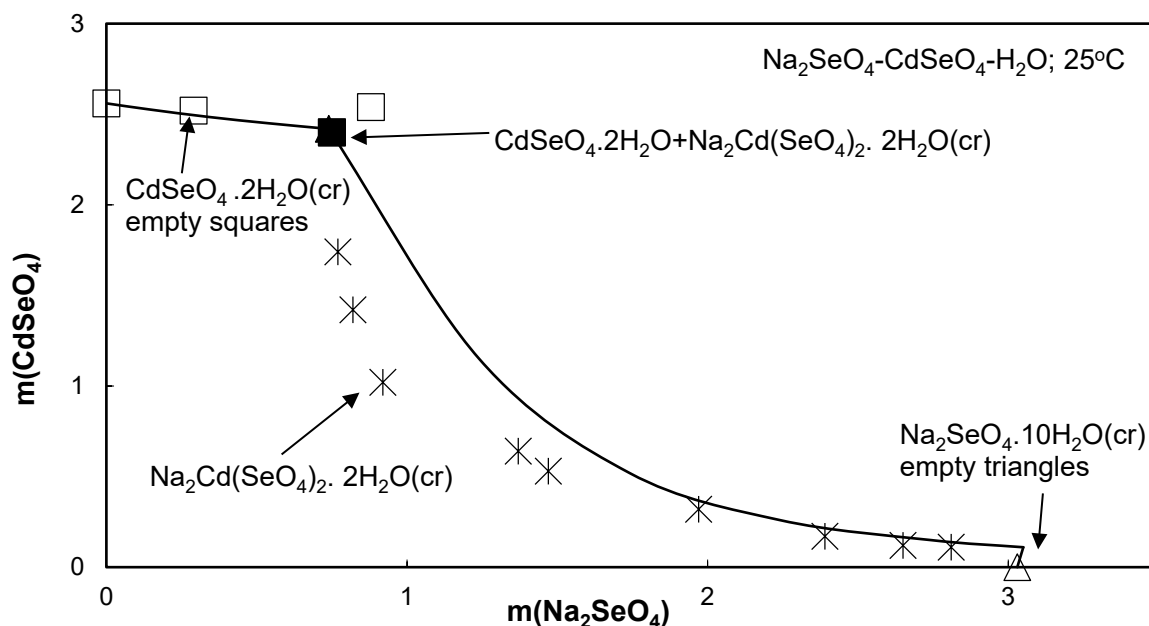




Фиг. 3 Изчислени (пътна линия) и експериментални разтворимости (символи) в системата Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O при 25°C. Експерименталните данни за разтворимостите са от Шевчук (1970).



Фиг. 4 Изчислени (пътна линия) и експериментални разтворимости (символи) в системата Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O при 25°C. Експерименталните данни за разтворимостите са от Шевчук В. (1967).

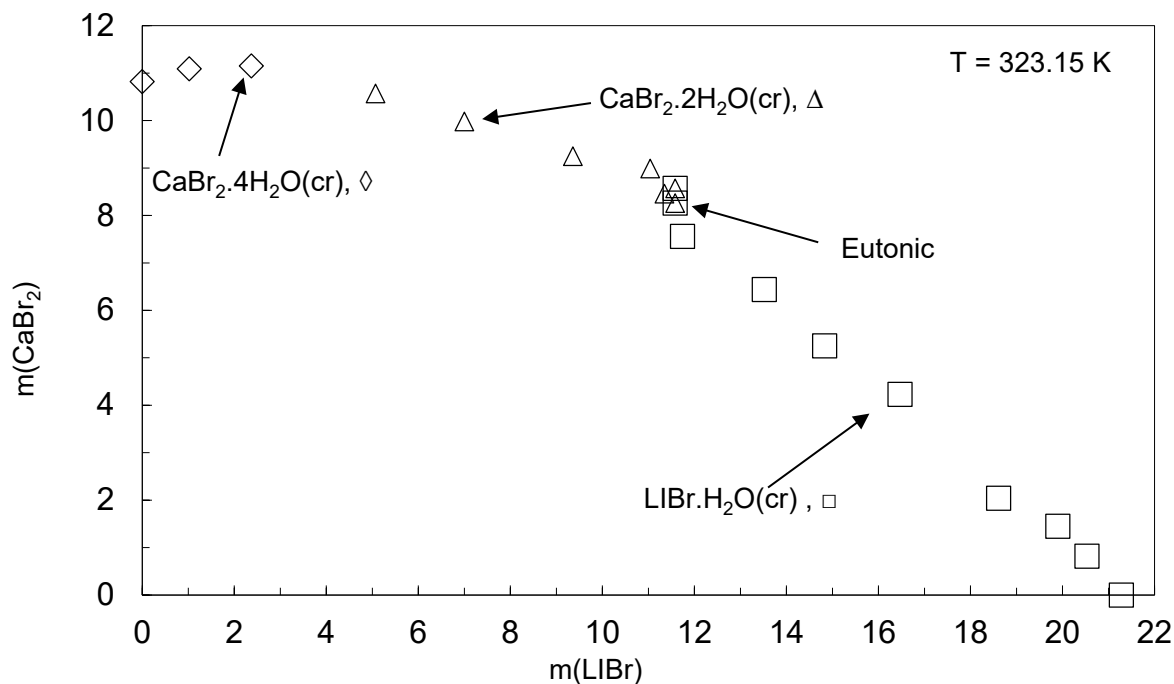


Фиг. 5 Изчислени (плътна линия) и експериментални разтворимости (символи) в системата Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>-CdSeO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O при 25°C. Експерименталните данни за разтворимостите са от Oykova and Mihov (1992).

## 6. Експериментални лабораторни изследвания

### 6.1. Определяне на разтворимостите в системата при LiBr-CaBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 35°C и 50°C

Получените разтворимости за изследваната система LiBr-CaBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 50°C са дадени на фигура 6. Експерименталната грешка е в рамките на ± (0.1 to 0.3) %. Всяка от експерименталните точки е средноаритметично число от три паралелни определения. Установена е кристализацията на следните прости соли: LiBr·H<sub>2</sub>O (cr), CaBr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (cr) и CaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (cr). Според получените тук и в Christov et al. (2000) резултати температурата на фазов преход (phase transition temperature (PTT) LiBr·CaBr<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O (cr) → LiBr·H<sub>2</sub>O (cr) + CaBr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (cr) е в температурния интервал от 25°C до 35°C



Фиг. 6 Экспериментално получени разтворимости ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) на  $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (cr),  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (cr) и  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (cr) в системата  $\text{LiBr}-\text{CaBr}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$

## 6.2. Синтез и охарактеризиране на селенатни твърди фази: $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ и $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

След рентгенофазов анализ на синтезирания материал се установи, че той е *смес от две фази*:  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (наночастици) и нова фаза,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ . От новата фаза беше отнет монокристал. Съставът на новата фаза е определен чрез рентгенова дифракция и инфрачервена спектроскопия. Структурата на двойната сол е определена чрез квантовохимично компютърно моделиране и термичен анализ.

Експерименталните данни показват, че новосинтезираното съединение е със състав  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$  и притежава моноклинна симетрия (група  $P21/c$ ), като параметрите на елементарната клетка са:  $a = 8,5638(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,9665(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,1596(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,149(7)^\circ$ ,  $\alpha = \gamma = 90,00^\circ$ . В литературата няма данни за рентгенов анализ на натриев селенат дихидроген селенит.

От получените резултати могат да се направят следните изводи:

- Синтезирани са две съединения –  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ , от който е отнет монокристал и наночастици от двойната сол  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Наличието на две фази е установено чрез рентгенофазов анализ.

- Натриевият селенат дихидрогенселенит е охарактеризиран чрез рентгеноструктурен анализ, инфрачервена спектроскопия.

-Чрез RDG анализ е установено, че силни водородни ( $1,763\text{\AA}$  и  $1,867\text{\AA}$ ) и електростатични връзки стабилизират  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ . Взаимодействията между дихидроген селенита и селенатния анион са ван дер Ваалсови

-Чрез Теорията на функционала на плътността са определени молекулните структурни и геометричните параметри на наночастиците от  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Определена е електронната структура и чистите атомни заряди.

-Чрез термичен анализ е определен вероятният механизъм на разлагане на двойната сол.

## 7. ОСНОВНИ НАУЧНИ ПРИНОСИ

7.1. В тази дисертация са разработени и много добре валидирани термодинамични модели за следните 24 бинерни системи при  $25^\circ\text{C}$ :

а) За бинерни ацетатни системи от типа 1-1:  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{H}_2\text{O}$ ; ацетатни системи от типа 2-1:  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2-\text{H}_2\text{O}$ ;

б) За бинерни рубидиеви системи от типа 1-1:  $\text{RbCl}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{RbBr}-\text{H}_2\text{O}$  и рубидиева система от типа 1-2:  $\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ;

в) За бинерни цезиеви системи от типа 1-1:  $\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CsBr}-\text{H}_2\text{O}$  и цезиева система от типа 1-2:  $\text{Cs}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ;

г) За бинерни селенатни системи от типа 1-2:  $\text{Li}_2\text{SeO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{SeO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{SeO}_4-\text{H}_2\text{O}$  и селенатни система от типа 2-2:  $\text{MgSeO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSeO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSeO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSeO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ;

7.2. Разработени и много добре валидирани са термодинамични модели за поведението на разтворите и твърдо-течното равновесие в 10 смесените системи от ниски до много високи концентрации при  $25^\circ\text{C}$ :

а) За 3 рубидиеви системи от типа 1-1+2-1  $\text{RbCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbBr}-\text{MgBr}_2-\text{H}_2\text{O}$  и рубидиева система от типа 1-2+2-2  $\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ;

б) За 3 цезиеви системи от типа 1-1+2-1  $\text{CsCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsBr}-\text{MgBr}_2-\text{H}_2\text{O}$  и цезиева система от типа 1-2+2-2  $\text{Cs}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ;

в) За 4 селенатни системи от типа 1-2+2-2  $\text{Na}_2\text{SeO}_4-\text{CdSeO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4-\text{FeSeO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4-\text{FeSeO}_4-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{SeO}_4-\text{FeSeO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ;

Моделите са разработени на базата на подхода на Питцер за междуионно взаимодействие, като са използвани всички налични експериментални данни за целия

концентрационен интервал на съществуване на разтворите. По този начин те значително разширяват максималната концентрация на приложимост на моделите, спрямо тези докладвани в литературата. За да се избегне т. нар. „препокриващ ефект” на параметрите, бинерните параметри са определени на базата на данните само за бинерните системи. Всички достъпни в литературата сурови (а не изчислени) данни за осмотичните коефициенти ( $\phi$ ) в ненаситените, наситените и преситените бинерни разтвори са използвани при параметеризиране на моделите. Достъпните в литературата препоръчани стойности на средните коефициенти на активност ( $\gamma_{\pm}$ ) за бинерните системи са пряко зависими от използвания модел за изчисление. Ето защо, тези  $\gamma_{\pm}$  стойности не са използвани при параметеризирането на моделите. Все пак, тези препоръчани  $\gamma_{\pm}$  стойности са ползвани при тестване на съвместимостта на моделите. Моделите са конструирани чрез прилагането на различни подходи за параметеризиране с цел достигането на максимална точност и отлично съответствие със достъпните експериментални данни. Установено е, че за голяма част от изследваните бинерни системи използването на разширен подход с изчисляване на четири параметъра ( $\beta^0$ ,  $\beta^1$ ,  $\beta^2$  и  $C^{\phi}$  -виж параграф 3), и варирайки в стойностите на  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ) води до отлично модел-експеримент съответствие.

Изчислени са стойностите на важни термодинамични характеристики на на твърдите фази кристализиращи от наситените разтвори в ацетатни, селенатни, рубидиеви и цезиеви ситеми при  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , а именно:

- а) Натуралния логаритъм на термодинамичното произведение на разтворимост,  $K^{\text{osp}}$ .
- б) Относителната влажност на втечняване  $\text{DRH}(\%)$ .
- в) Стандартната моларна свободна Гибс енергия на образуване,  $\Delta_f G_m^{\circ}$ .

Получените  $\text{DRH}(\%)$ ,  $K^{\text{osp}}$  и  $\Delta_f G_m^{\circ}$  стойности за твърдите фази са сравнени с тези достъпни в литературата. На фигури е направено сравнение между моделно-изчислените (линии) осмотични коефициенти ( $\phi$ ) и коефициенти на активност ( $\gamma_{\pm}$ ) за ацетатни, селенатни, рубидиеви и цезиеви електролити в техните бинерни разтвори като функция от молалността на разтворите при  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , и тези дадени в литературата (символи). Получено е много добро модел-експеримент съответствие.

Според представените резултати на Фигурите и Таблиците в дисертацията разработените модели за тройните системи  $\text{RbCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbBr-MgBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsBr-MgBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-CdSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-FeSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4\text{-FeSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-FeSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$  са в много добро съответствие за целия концентрационен интервал на съществуване на разтворите. Моделните параметри на смесване и натуралния логаритъм на термодинамичното произведение на разтворимост на кристализиращите от наситените разтвори са определени от експерименталните данни за разтворимостите.

Получената ТД база от данни може да бъде приложена в много отрасли на индустрията, като оптимизиране на технологията на производство на минерални морски ресурси (Литий, Рубидий, Цезий), оптимизирането на т.нар. дрилинг (drilling) процес при разработването на нови източници на геотермална енергия, нефт, и газ; разработването, третирането и оползотворяването на геотермални изворни води с цел производството на ценни за човешкото здраве минерални добавки; оценка и оптимизиране на стратегиите за третиране и геохимично съхранение на ядрените отпадъци и въглероден диоксид, и много други. Разработването на модели за твърдо-течно равновесие във ацетатни и селенатни системи е от значение и за производството и пречистването на ацетатни и селенатни съединения, необходими за индустрията и медицината.

**7.3.** Експериментално са определени разтворимостите в системата  $\text{LiBr-CaBr}_2\text{-H}_2\text{O}$  при 35 и 50°C (фигури 40 и 41). При 35°C изотермата на разтворимост се състои от 4 клона, съответстващи на кристализацията на  $\text{LiBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (cr),  $\text{LiBr}\cdot \text{H}_2\text{O}$  (cr),  $\text{CaBr}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (cr) and  $\text{CaBr}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (cr). При 50°C е установена кристализацията на следните прости соли:  $\text{LiBr}\cdot \text{H}_2\text{O}$  (cr),  $\text{CaBr}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (cr) и  $\text{CaBr}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (cr). Според получените тук и в предишни изследвания резултати температурата на фазов преход (phase transition temperature (PTT)  $\text{LiBr}\cdot \text{CaBr}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (cr)  $\rightarrow$   $\text{LiBr}\cdot \text{H}_2\text{O}$  (cr) +  $\text{CaBr}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (cr) е в температурния интервал от 25°C до 35°C. Изследванията върху Li – Ca – хлоридни и бромидни смесени системи са от засилен интерес при производството на литиеви твърди фази (литиев карбонат) от морски луги.

**7.4.** Синтезирани са и са охарактеризирани следните селенатни твърди фази:  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Използвани са следните физикохимични методи за анализ: Инфрачервена спектроскопия, Рентгенофазов анализ и Термичен анализ. Проведени са и квантовохимични компютърни изчисления. Проведените изследвания са от значение за получаването и пречистването на селенатни прости и двойни соли, необходими за фармацевтичната индустрия и медицината.

**Публикации по темата на дисертацията в списания с Импакт Фактор и/или SJR и индексирани в SCOPUS и/или WEB OF SCIENCE**

**A1.** Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Christomir Christov, Development of Accurate Chemical Thermodynamic Database for Geochemical Storage of Nuclear Waste. Part III: Models for Predicting Solution Properties and Solid-Liquid Equilibrium in Cesium Binary and Mixed Systems, *Biorisk*, issue 17 pp. 407-422 (2022) ( doi: 10.3897/biorisk.17.77523 ) (in US Dept. of Agriculture database: [https://pubag.nal.usda.gov/?q=%22Christomir+Christov%22&search\\_field=author](https://pubag.nal.usda.gov/?q=%22Christomir+Christov%22&search_field=author) ) ( Q2 – 20 т. в кватил Agricultural and Biological Sciences (miscellaneous) )

**A2.** Rumyana Yankova, Tsvetelina Yotova, Tsvetan Tsenov, Dencho Mihov, New insight into the structure and properties of silver selenite, *Journal of Molecular Structure*, volume 1289 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135774> (Q2 - 20 т. )

**ОБЩО: 40 точки** при изискуем минимум от 30 точки

**Цитирания в световни бази от данни:**

Публикация A1: в (EBSCO: <https://essentials.ebsco.com/search/eds/details/development-of-accurate-chemical-thermodynamic-database-for-geochemical-storage-of-nuclear-waste?searchfield=AU&language=en&query=Tsenov%2C%20Tsvetan&db=owf&an=157141449> и

US Dept. of Agriculture database:

[https://search.nal.usda.gov/discovery/search?query=any,contains,Tsvetan%20Tsenov&tab=pubag&search\\_scope=pubag&vid=01NAL\\_INST:MAIN&offset=0](https://search.nal.usda.gov/discovery/search?query=any,contains,Tsvetan%20Tsenov&tab=pubag&search_scope=pubag&vid=01NAL_INST:MAIN&offset=0)

**ПУБЛИКАЦИИ В СПИСАНИЯ ВКЛЮЧЕНИ ВЪВ "ВТОРИЧНА" БАЗА ОТ ДАННИ И ПУБЛИКАЦИИ В СБОРНИЦИ ОТ КОНФЕРЕНЦИИ СЛЕД РЕЦЕНЗИРАНЕ**

1. Stanislav Donchev, Tsvetan Tsenov, Christomir Christov, Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in cesium binary systems (CsF-H<sub>2</sub>O, CsCl-H<sub>2</sub>O, CsBr-H<sub>2</sub>O, CsI-H<sub>2</sub>O, CsOH-H<sub>2</sub>O, CsNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, and Cs<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O) from low to very high concentration at 25°C, *SocioBrains* , issue 66, pp. 32-49 (2020) (ISSN 2367- 5721).

2. Stanislav A. Donchev, Tsvetan V. Tsenov, Christomir I. Christov Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in rubidium binary systems from low to very high concentration at 25°C (Термодинамични модели за поведението на разтворите и твърдо-течното фазово равновесие в рубидиеви бинерни системи от ниски до много високи концентрации при 25°C), Сборник с доклади от НАУЧНА КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНО УЧАСТИЕ МАТТЕХ 2020 , ШУМЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ „ЕПИСКОП КОНСТАНТИН ПРЕСЛАВСКИ“, SECTION MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCE, vol.1., pp. 57-74 (2020) . (ISSN 1314-3921).
3. Stanislav Donchev, Tsvetan Tsenov, Christomir Christov, MODELS FOR THE BEHAVIOR OF SOLUTIONS AND SOLID-LIQUID PHASE EQUILIBRIUM IN RUBIDIUM BINARY SYSTEMS FROM LOW TO VERY HIGH CONCENTRATION AT 25°C, PROCEEDINGS OF THIRD SCIENTIFIC CONFERENCE WITH INTERNATIONAL PARTICIPATION Geography, regional development and tourism, 27-29 Nov. 2020 pp. 45-46, (ISBN 978-619-201-447-6)
4. Stanislav Donchev, Tsvetan Tsenov, Christomir Christov, COMPUTER THERMODYNAMIC MODELS FOR PREDICTING SOLUTION PROPERTIES AND SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM IN BINARY RUBIDIUM AND CESIUM SYSTEMS FROM LOW TO VERY HIGH CONCENTRATION AT 25°C, Сборник с доклади на Пролетна научна сесия на ФМИ-СУ 2021, секция УНИТе
5. Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Christomir Christov, THERMODYNAMIC MODELS FOR PREDICTING SOLUTION PROPERTIES AND SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM IN BINARY ACETATE SYSTEMS FROM LOW TO VERY HIGH CONCENTRATION AT 25°C, In proceedings of NINTH STUDENT SCIENTIFIC CONFERENCE “ECOLOGY AND ENVIRONMENT” 2021, Shumen University, Shumen, Bulgaria, pp. 107-108.
6. Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Christomir Christov, Development of Accurate Chemical Thermodynamic Database for Geochemical Storage of Nuclear Waste. Part III: Models for Predicting Solution Properties and Solid-Liquid Equilibrium in Cesium Binary and Mixed Systems. In Proceedings of International Seminar of Ecology – 2021, Current Trends of Ecology
7. Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Ismail Ismailov, Christomir Christov THERMODYNAMIC MODELS FOR PREDICTING SOLUTION PROPERTIES AND SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM IN BINARY ACETATE SYSTEMS FROM LOW TO VERY HIGH CONCENTRATION AT 25°C (in Bulgarian), In Proceedings of 19<sup>th</sup> National



Conference with International Participation “Natural Sciences 2021”, (2021) pp.21-28 (ISSN 2603-2917)

8. Tsvetan Tsenov, Dencho Mihov, Stanislav Donchev, Romyana Yankova, Christomir Christov, Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in binary and mixed selenate systems from low to very high concentration at 25°C, Сборник от Конференция „География, регионално развитие и туризъм“ 2021, 3-5 Декември 2021, стр. 54-55

9. Tsvetan Tsenov, Dencho Mihov, Stanislav Donchev, Romyana Yankova, Christomir Christov, Thermodynamic study of aqueous Na and Fe(II) selenate system at the temperature 25°C, In proceedings of 10<sup>th</sup> STUDENT SCIENTIFIC CONFERENCE “ECOLOGY AND ENVIRONMENT” 2022, 29.4.2022-30.4.2022 Shumen University, Shumen, Bulgaria, pp. 59-61.

10. Tsvetan Tsenov, Dencho Mihov, Romyana Yankova, Christomir Christov, Thermodynamic study of aqueous K and Fe(II) selenate system at the temperature 25°C, In proceedings of 11<sup>th</sup> STUDENT SCIENTIFIC CONFERENCE “ECOLOGY AND ENVIRONMENT” 2023, Shumen University, Shumen, Bulgaria (2023), ISSN 2367-5209

11. Tsvetan Tsenov, Dencho Mihov, Stanislav Donchev, Romyana Yankova, Christomir Christov, Thermodynamic study of  $(m_1\text{Na}_2\text{SeO}_4+m_2\text{CdSeO}_4)$  (aq) system at the temperature 25°C, XXI НАЦИОНАЛНА КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНО УЧАСТИЕ “ПРИРОДНИ НАУКИ '2023”, Shumen University, Shumen, Bulgaria (29-30.09.2023)

12. Christomir Christov, Tsvetan Tsenov, Nina Ivanova, Stanislav Donchev, Solid-liquid phase equilibrium in LiBr-CaBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at (35 and 50)°C, in Proceedings of INTERNATIONAL SEMINAR OF ECOLOGY- 2023, "Cutting Edge Research of Ecology", p.86 (2023).

13. Christomir Christov, Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in rubidium binary systems from low to very high concentration at 25°C, in Proceedings of INTERNATIONAL SEMINAR OF ECOLOGY- 2023, "Cutting Edge Research of Ecology", p.87 (2023).

14. Christomir Christov, Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in selenate binary systems from low to very high concentration at 25°C, in Proceedings of INTERNATIONAL SEMINAR OF ECOLOGY- 2023, "Cutting Edge Research of Ecology", p.88 (2023).

15. Christomir Christov, Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, THERMODYNAMIC MODELS FOR PREDICTING SOLUTION PROPERTIES AND SOLID-LIQUID

EQUILIBRIUM IN BINARY ACETATE SYSTEMS FROM LOW TO VERY HIGH CONCENTRATION AT 25°C, in Proceedings of 12th Chemistry Conference with International Participation, p.73 (2023)

16. Christomir Christov, Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, THERMODYNAMICS OF FORMATION OF CESIUM SOLID PHASES (SIMPLE SALTS, DOUBLE SALTS, AND SOLID SOLUTIONS) FROM SATURATED AQUEOUS SOLUTIONS, in Proceedings of 12th Chemistry Conference with International Participation, p.67 (2023)

17. Christomir Christov, Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, THERMODYNAMIC MODELS FOR SOLUTION BEHAVIOR AND SOLID LIQUID EQUILIBRIUM IN RUBIDIUM MIXED SYSTEMS FROM LOW TO VERY HIGH CONCENTRATION, in Proceedings of 12th Chemistry Conference with International Participation p.72 (2023)

#### **Участия с доклади в научни форуми**

1. Станислав Дончев, Цветан Ценов, Калин Колев, Христомир Христов, Термодинамични модели за твърдо-течно фазово равновесие в силно концентрирани Цезиеви бинерни и смесени разтвори, VII Национална Научна Студентска Конференция “От Атома до Космоса”, 17-18 Май, 2019, Шуменски Университет, Шумен, България-устен доклад.

2. Stanislav Donchev, Tsvetan Tsenov, Christomir Christov, Thermodynamic Phase Equilibrium Models for Cesium Binary and Mixed Systems, XVII National Conference with International Participation “Natural Sciences 2019”, 4.10.2019-5.10.2019, Shumen, Bulgaria, oral presentation.

3. Stanislav A. Donchev, Tsvetan V. Tsenov, Christomir I. Christov Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in rubidium binary systems from low to very high concentration at 25°C (Термодинамични модели за поведението на разтворите и твърдо-течното фазово равновесие в рубидиеви бинерни системи от ниски до много високи концентрации при 25°C), НАУЧНА КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНО УЧАСТИЕ МАТТЕХ 2020, ШУМЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ „ЕПИСКОП КОНСТАНТИН ПРЕСЛАВСКИ“ 22 – 24 ОКТОМВРИ 2020 Г., oral presentation

4. Stanislav Donchev, Tsvetan Tsenov, Christomir Christov, Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in rubidium binary systems (RbF-H<sub>2</sub>O, RbCl-H<sub>2</sub>O, RbBr- H<sub>2</sub>O, RbI-H<sub>2</sub>O, RbNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- H<sub>2</sub>O, and Rb<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>- H<sub>2</sub>O) from low to very high concentration at 25°C National Conference with International Participation “Geography,

Regional Development, and Tourism 2020” 27-29 Nov., 2020, Shumen Bulgaria, oral presentation

5. Stanislav Donchev, Tsvetan Tsenov, Christomir Christov, COMPUTER THERMODYNAMIC MODELS FOR PREDICTING SOLUTION PROPERTIES AND SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM IN BINARY RUBIDIUM AND CESIUM SYSTEMS FROM LOW TO VERY HIGH CONCENTRATION AT 25°C, Пролетна научна сесия на ФМИ-СУ, секция УНИТе, 27 март 2021-устен доклад

6. Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Christomir Christov, THERMODYNAMIC MODELS FOR PREDICTING SOLUTION PROPERTIES AND SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM IN BINARY ACETATE SYSTEMS FROM LOW TO VERY HIGH CONCENTRATION AT 25°C, NINTH STUDENT SCIENTIFIC CONFERENCE “ECOLOGY AND ENVIRONMENT” April 23-24, 2021, Shumen University, Shumen, Bulgaria, oral presentation

7. Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Christomir Christov, Development of Accurate Chemical Thermodynamic Database for Geochemical Storage of Nuclear Waste. Part III: Models for Predicting Solution Properties and Solid-Liquid Equilibrium in Cesium Binary and Mixed Systems, International Seminar of Ecology – 2021, Current Trends of Ecology September, 2021, oral presentation.

8. Цветан Ценов, Станислав Дончев, Исмаил Исмаилов, Христомир Христов, Термодинамични модели за поведението на разтворите и твърдо-течното фазово равновесие в ацетатни бинерни системи от ниски до много високи концентрации при 25°C, 19-та Национална конференция с международно участие „Природни науки’ 2021” 1-3 Октомври 2021 г., oral presentation

9. Станислав Дончев, Цветан Ценов, Христомир Христов, Термодинамика на образуване на рубидиеви твърди фази от наситени бинерни водни разтвори при 25°C, 19-та Национална конференция с международно участие „Природни науки’ 2021” 1-3 Октомври 2021 г., oral presentation

10. Цветан Ценов, Денчо Михов, Станислав Дончев, Румяна Янкова, Христомир Христов, Термодинамични модели за поведението на разтворите и твърдо-течното фазово равновесие в селенатни бинерни системи от типа  $M_2SeO_4-H_2O$  ( $M = H, Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs$ ) при 25°C, 19-та Национална конференция с международно участие „Природни науки’ 2021” 1-3 Октомври 2021 г., oral presentation

11. Tsvetan Tsenov, Dencho Mihov, Stanislav Donchev, Romyana Yankova, Christomir Christov, Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in binary

and mixed selenate systems from low to very high concentration at 25°C, Конференция „География, регионално развитие и туризъм“ 2021, 3-5 Декември 2021, oral presentation

12. Tsvetan Tsenov, Dencho Mihov, Stanislav Donchev, Romyana Yankova, Christomir Christov, Thermodynamic study of aqueous Na and Fe(II) selenate system at the temperature 25°C, 10<sup>th</sup> STUDENT SCIENTIFIC CONFERENCE “ECOLOGY AND ENVIRONMENT” 2022, 29.4.2022-30.4.2022 Shumen University, Shumen, Bulgaria, oral presentation

13. Tsvetan Tsenov, Dencho Mihov, Romyana Yankova, Christomir Christov, Thermodynamic models for predicting solution properties and solid-liquid equilibrium in selenate systems at 25°C. Part I: Models for binary selenate systems, 20-та Национална конференция с международно участие „Природни науки’ 2022” 30.09.2022-3.10.2022г., oral presentation

14. Tsvetan Tsenov, Dencho Mihov, Romyana Yankova, Christomir Christov, Thermodynamic models for predicting solution properties and solid-liquid equilibrium in selenate systems at 25°C. Part II: Models for mixed selenate systems, 20-та Национална конференция с международно участие „Природни науки’ 2022” 30.09.2022-3.10.2022г., oral presentation

15. Tsvetan Tsenov, Dencho Mihov, Romyana Yankova, Christomir Christov, Thermodynamic study of aqueous K and Fe(II) selenate system at the temperature 25°C, In proceedings of 11<sup>th</sup> STUDENT SCIENTIFIC CONFERENCE “ECOLOGY AND ENVIRONMENT” 2023, Shumen University, Shumen, Bulgaria, oral presentation.

16. Tsvetan Tsenov, Dencho Mihov, Stanislav Donchev, Romyana Yankova, Christomir Christov, Thermodynamic study of  $(m_1\text{Na}_2\text{SeO}_4+m_2\text{CdSeO}_4)$  (aq) system at the temperature 25°C, XXI НАЦИОНАЛНА КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНО УЧАСТИЕ “ПРИРОДНИ НАУКИ '2023”, Shumen University, Shumen, Bulgaria, oral presentation

17. Christomir Christov, Tsvetan Tsenov, Nina Ivanova, Stanislav Donchev, Solid-liquid phase equilibrium in LiBr-CaBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at (35 and 50)°C, INTERNATIONAL SEMINAR OF ECOLOGY- 2023, "Cutting Edge Research of Ecology", September 28th - 29th, 2023. At Sofia Bulgaria oral presentation

18. Christomir Christov, Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in rubidium binary systems from low to very high concentration at 25°C, INTERNATIONAL SEMINAR OF ECOLOGY- 2023, "Cutting Edge Research of Ecology", September 28th - 29th, 2023. At Sofia Bulgaria oral presentation

19. Christomir Christov, Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in selenate binary systems from low to very high concentration at 25°C, INTERNATIONAL SEMINAR OF ECOLOGY- 2023, "Cutting Edge Research of Ecology", September 28th - 29th, 2023. At Sofia Bulgaria oral presentation
20. Christomir Christov, Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Thermodynamics of formation of cesium solid phases (simple salts, double salts and solid solutions) from saturated aqueous solutions, 12th Chemistry Conferense with International Participation, October 13-14, 2023, Plovdiv, oral presentation.
21. Christomir Christov, Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in rubidium mixed systems from low to very high concentration at 25oC, 12th Chemistry Conferense with International Participation, October 13-14, 2023, Plovdiv, oral presentation.
22. Christomir Christov, Tsvetan Tsenov, Stanislav Donchev, Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in acetate binary systems from low to very high concentration at 25°C, 12th Chemistry Conferense with International Participation, October 13-14, 2023, Plovdiv, oral presentation.