



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНО И СИСТЕМНО ИНЖЕНЕРСТВО

Катедра „Инженерна химия”

инж. Елена Свиленова Христова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на диссертация

МНОГОКОМПОНЕНТНА АДСОРБЦИЯ НА ЙОНИ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ ОТ ВОДНА СРЕДА. ПРИЛОЖЕНИЕ ВЪВ ФЛУИДИЗИРАН СЛОЙ С ДВА СОРБЕНТА

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност

„Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология”

Научен ръководител: доц. д-р инж. Ирен Цибранска

Научно жури:

1. Проф. д-тн Венко Бешков
2. Проф. д-тн Иван Пенчев
3. Доц. д-р инж. Ирен Цибранска
4. Доц. д-р инж. Люцкан Люцканов
5. Ст. н. с. I ст. д-тн Георги Кючуков

София, 2011

Дисертационният труд е написан на 198 страници и съдържа 61 фигури и 29 таблици. Цитирани са 183 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на катедрен съвет на научното звено на катедра „Инженерна химия”, състояло се на 11.10.2010г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 13.10.2011 от 14:00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

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

СЪДЪРЖАНИЕ

ОЗНАЧЕНИЯ

I. ВЪВЕДЕНИЕ	6
II. ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР	7
III. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	7
IV. МЕТОДИЧНА ЧАСТ	8
1. Характеристики на адсорбентите	8
2. Адсорбционно равновесие и кинетика	8
3. Хидродинамични експерименти	9
4. Масообмен във флуидизиран слой	9
V. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ	10
1. Адсорбционен капацитет на използваните сорбенти	10
2. Изводи по отношение на адсорбционния капацитет на различни сорбенти спрямо Pb^{2+} в многокомпонентни разтвори на Pb, Cu, Cd и Zn йони с оглед използването им в адсорбционна колона с флуидизиран слой	12
3. Изследване на адсорбционно равновесие	13
3.1. Активен въглен	13
3.1.1. Еднокомпонентно равновесие	13
3.1.2. Многокомпонентно равновесие	13
3.2. AMBER JET 1200Na	17
3.2.1. Еднокомпонентно равновесие	17
3.2.2. Многокомпонентно равновесие	18
4. Изследване на кинетика на процеса	22
4.1. Активен въглен	22
4.1.1. Еднокомпонентна кинетика	22
4.1.2. Многокомпонентна кинетика	26
4.2. AMBER JET 1200Na	28
4.2.1. Еднокомпонентна кинетика	28
4.2.2. Многокомпонентна кинетика	31
5. Хидродинамика на флуидизиран слой	33
5.1. Характеристики на флуидизиран слой	33
5.1.1. Определяне на минималната скорост на флуидизация	33
5.1.2. Характеристика на разширяващ се хомогенен слой	34
5.2. Флуидизация с две твърди фази	35
6. Масообмен във флуидизиран слой	38
6.1. Масообмен във флуидизиран слой с един сорбент	38
6.1.1. Приложение на математичния модел за масопренос във флуидизиран слой	39
6.1.2. Определяне на коефициента на аксиална дисперсия	40
6.1.3. Определяне коефициента на масопренос	40
6.2. Масообмен във флуидизиран слой с два сорбента	42
VI. ИЗВОДИ	43
СПИЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ И ДОКЛАДИТЕ	44

ОЗНАЧЕНИЯ

- a текуща концентрация на сорбата в твърдата фаза, mmol/g
 a_e равновесна концентрация на сорбата в твърдата фаза, mmol/g
 a_m максимален адсорбционен капацитет, mmol/g
 b енергетична константа на Лангмюр, l/mmol
 b_S константа на Сипс,
 B константа на Бойд (у-ие 12)
 c_e равновесна концентрация на сорбата в течната фаза, mmol/l
 D диаметър на колоната (у-ие 28), m
 D ефективен коефициент на дифузия, m²/s
 D_{ax} коефициент на аксиална дисперсия, m²/s
 D_m коефициент на молекулна дифузия на металните йони в разтвор, m²/s
 d_p диаметър на частиците, m
 h височина на слоя, m
 K_F константа на Фройндлих, l/g
 k_f коефициент на масообмен в течната фаза, m/s
 k_{in} скоростна константа за вътрешна дифузия, mmol/g.min^{-1/2}
 M масата на адсорбент, g
 n_F константа на Фройндлих
 n_S константа на Сипс
 R_p радиус на частицата, m
 R^2 коефициент на корелация
 S концентрация, mmol/l
 t време, s
 u_c критична скорост на инверсия, m/s
 u_i линейна скорост на флуида, m/s
 u_{mf} максимална скорост на флуидизация, m/s
 u_0 скорост, m/s
 V_f обем на разтвора, l

Гръцки символи

- α безразмерен параметър в у-ие 79
 δ_s дифузионно съпротивление в частицата,
 ε порьозност на слоя,

- ε_c порьозност на слоя при u_c
 ε_{mf} порьозност на слоя при u_{mf}
 ε_p порьозност на адсорбента
 η_i коефициент на взаимодействие между йоните
 μ_1 първи статистически момент
 ρ_f плътност на флуида, kg/m^3
 ρ_p плътност на частица, kg/m^3
 ρ_B плътност на бинарен слой, kg/m^3
 ξ параметър използван в у-ие 104

Безразмерни числа

- $Ar = \frac{\rho_f (\rho_s - \rho_f) g d^3}{\mu^2}$ критерий на Архимед
 $Bi = k_f R / D$ критерий на Био
 $Re = \rho u_0 d_p / \mu$ критерий на Рейнолдс
 $Re_{mf} = \rho u_{mf} d_p / \mu$ критерий на Рейнолдс при u_{mf}
 $Sc = \mu / \rho D_m$ критерий на Шмид
 $Sh = k_f d_p / D_m$ критерий на Шервуд

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Интензивното развитие на промишлеността оказва значително влияние върху околната среда. Съвременните производства водят до образуването на значително количество отпадъци, замърсени с най-разнообразни органични и неорганични вещества. Един от най-сериозните проблеми по отношение на отпадъчните води е свързан със замърсяването им с тежки метали. Те оказват силно токсично и канцерогенно действие не само върху човека, но и върху всички живи същества.

Проблемът със замърсяване на отпадъчните води с йони на тежки метали е разгледан подробно в редица публикации. Като икономически изгодна алтернатива за очистка на отпадъчни води се налага адсорбцията, особено когато става дума за ниски концентрации или следи от метални онечиствания. Адсорбционните процеси намират все по-широко приложение за пречистване на промишлени отпадъчни води, поради значителното увеличаване на броя използваните адсорбенти. Особен интерес представляват неорганичните сорбенти (глини, зеолити, силикагел, шлаки, които наред с групата на активните въглени и синтетичните органични сорбенти, значително разширяват възможностите на адсорбционното пречистване. В последните години приложението на адсорбционните методи добре се съчетава с проблема за оползотворяване на твърдите растителни отпадъци. В литературата като адсорбенти се предлагат различни материали от растителен и животински произход: активен въглен от растителни отпадъци, хитин, листа от дървета, обелки от ядки, дървени стърготини и кори, торф, лигнит и др. Растителните отпадъци показват конкуриращи се с традиционните адсорбенти адсорбционни качества.

Адсорбционните методи се характеризират с висока степен на разделяне и селективност. В това направление изследванията са насочени към характеризиране на новите сорбенти, респективно адсорбционни системи чрез съответните равновесни и кинетични параметри.

Адсорбцията традиционно се осъществява в съд с разбъркване и колони с неподвижен слой. Те са сравнително прости по устройство, лесно се обслужват, но имат малка производителност. Друг проблем е образуването на канали и мъртви зони. Ето защо в последните години нараства броят на публикациите в областта на адсорбция в течен флуидизиран слой, като метод за адсорбционна отчиска на води от различни замърсители. Предимствата на апаратите с флуидизиран слой са: равномерно разпределяне на температура, малко хидравлично съпротивление на слоя, липса на каналобразуване и мъртви зони, интензификация на процеса поради голямата скорост на флуида. В тази област широко поле за изследване представлява въвеждането на втора фаза. В литературата се намират изследвания в посока на интензификация на масообмена при външно скорост определящо съпротивление чрез добавяне на втора инертна фаза.

Всичко това определи целта на настоящата дисертация - изследване на многокомпонентната адсорбция на тежки метали от водни разтвори и нейното реализиране във флуидизиран слой, състоящ се от две активни фази.

II. ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР

Въз основа на проведенния литературен обзор могат да се направят следните изводи:

- Адсорбцията на йони на тежки метали от водни разтвори е изследвана от много автори. В преобладаващия брой публикации за описание на еднокомпонентното равновесие са използвани моделите на Лангмюр и Фройндлих. Броят на изследванията по дву- и многокомпонентно равновесие в повечето публикации се ограничава до определяне на адсорбционния капацитет. Много по-малък е броят на изследванията, целящи описание на експерименталното равновесие с модели за многокомпонентни адсорбционни изотерми.
- Адсорбция във течен флуидизиран слой като метод за адсорбционна отчиска на води от различни замърсители е изследвана от редица автори.
- Адсорбция във течен бинерен флуидизиран слой не е изследвана. В литературата се намират изследвания в посока на интензификация на масообмена при външно скоростопределящо съпротивление чрез добавяне на втора инертна фаза, както и изследвания в неподвижен слой.

III. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Целта на настоящата дисертация е да се изследва многокомпонентната адсорбция на йони на тежки метали (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) от водни разтвори и нейното реализиране във флуидизиран слой, състоящ се от две активни фази.

За осъществяване на тази цел са формулирани следните задачи:

- Да се подберат сорбенти по капацитет и ред на селективност;
- Да се определи и опише равновесието в едно- и четири компонентни разтвори на посочените йони;
- Да се опише скоростта на процеса в едно- и четири компонентни разтвори;
- Да се определи минималната скорост на флуидизация за отделните сорбенти, режимът на разширяване на слоя и възможността за сегрегация и инверсия в слой от два сорбента;
- Да се проведат адсорбционни експерименти в колона с флуидизиран слой с един и два сорбента.

IV. МЕТОДИЧНА ЧАСТ

1. Характеристики на адсорбентите

Активен въглен от кайсиеви черупки (ACas)

Този активен въглен е получен чрез пиролиза на кайсиеви черупки в присъствие на водна пара в Института по органична химия към БАН. В експериментите са използвани фракции с размери 1,25÷1,60mm и 2÷2.5 mm, с плътност 864kg/m³ (1126 kg/m³-мокър).

Йонообменна смола AMBER JET 1200Na

Йонообменната смола AMBER JET 1200Na представлява силно кисел катионит в Na форма с високо качество и еднаква форма на частиците. Смолата е доставена от фирма Ромаутопласт ЕООД, град Стара Загора. Размера на частиците е 0.65mm с плътност 1710 kg/m³

Клиноптилолит

Използван е клиноптилолит от района на Североизточните Родопи. Той е природен зеолит с процентно съдържание на клиноптилолит 87% и се характеризира с голямо съотношение на Si/Al=9,5. Използвана е Na- форма на клиноптилолита. За тази цел зеолитът е третиран няколко пъти с 1M разтвор на NaCl за 48h. След това е промит с дестилирана вода за отстраняване на Cl⁻ йони и сушен при 120° C за 2h.

2. Адсорбционно равновесие и кинетика

С цел експериментално изследване на адсорбционното равновесие и кинетика, в настоящия дисертационен труд са използвани следните химически чисти реактиви: Pb(NO₃)₂, CdCl₂, CuSO₄.5H₂O, ZnSO₄.7H₂O. За приготвянето на всички моделни разтвори е използвана дестилирана вода.

Работено е в концентрационен диапазон: 0.08; 0.4; 1.6; 3 и 5mmol/l.

При всички експерименти са използвани 50ml разтвор с определена концентрация и 0,5g адсорбент. Равновесната концентрации на метални йони в течната фаза е определяна след изтичане на 24h от началото на експеримента. Равновесните концентрации на отделните метални йони в твърдата фаза (адсорбционният капацитет) е изчислена от разликата между началната и равновесната им концентрация в разтвора съгласно:

$$a_e = \frac{(c_{b0} - c_e)V_f}{M} \quad 1 \quad (44)^*$$

Получените стойности за a_e са използвани за сравнителен анализ на адсорбционните капацитети по отделните йони, както и за построяване на експерименталните изотерми в координати $a_e - c_e$.

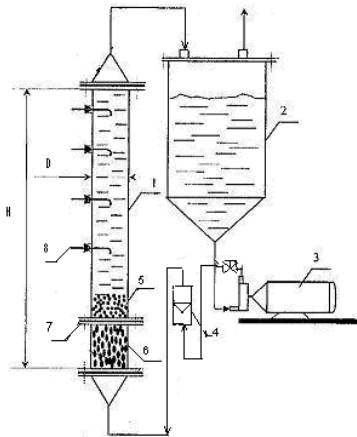
За изследване кинетиката на процеса са използвани моделни разтвори с обща концентрация 1,6mmol/l. Проби са взимани на всеки 0.5; 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 и 30min. Измервана е концентрацията на металните йони в течната фаза и са изчислени съответната концентрация в твърдата фаза. Въз основа на тази информация са построени кинетична крива на адсорбция в координати концентрацията на металните йони в

* В скоби е дадена номерацията на фигурите и уравненията, съответстваща на тази в дисертацията.

адсорбента – време. Получените кинетични криви послужиха за определяне на скоростта на дифузия в адсорбента и съответните коефициенти на дифузия .

3. Хидродинамични експерименти

С цел провеждане на хидродинамичните експерименти е построена опитна инсталация (фиг. 1), състояща се от колона – 1 с диаметър 0.08m и височина 0.8m; сборник за вода-2; помпа-3; дебитомер-4. Колоната е монтирана на метален статив и посредством гъвкави връзки е свързана с центробежна помпа в пълен рецикл. Инертния слой е с дебелина $h=0.06m$ и се състои от пластмасови топчета със среден размер $d=0.003m$.



Фиг. 1 (7). Опитна инсталация:

1-колона; 2-сборник; 3-помпа;
4-дебитомер; 5-слой от адсорбент,
6- инертен слой, 7- решетка,
8-отвори за пробовземане

Всички хидродинамични експерименти са проведени при стайна температура. Като флуидизиращ агент е използвана вода.

В таблица са показани размерът и количествата на използваните адсорбенти.

Таблица 1 (9). Количество на използваните адсорбенти

Адсорбент	Фракция [mm]	Количество [g]
Акт. въглен	1,6-2; 2-2,5	76
Смола	0,65	110; 160
Зеолит	1-1,2	75

4. Масообмен във флуидизиран слой

Масообменът във флуидизиран слой е проведен с един (АСас) и с два сорбента (АСас и смола). Процесът е реализиран в рецикл. Следено е концентрацията на четирите йона в течната фаза. Непосредствено над слоя от адсорбент са взимани проби от по 20ml след 5, 30 и 60min. В сборника бяха поставени 30l четирикомпонентен разтвор на Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} с обща концентрация $C_0=1.6mmol/l$. Експериментът е проведен при скорост на разтвора равна на скоростта на инверсия 0.015m/s, определена предварително.

Анализът на всички проби бе извършен с атомно-абсорбционен спектрометър Perkin-Elmer 5000 в ЦНИЛ-ХТМУ, гр. София.

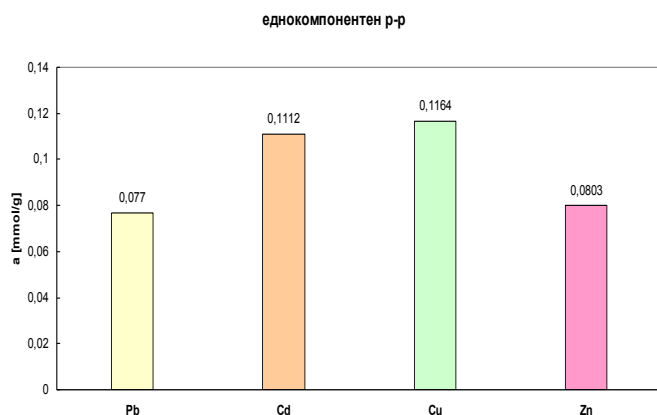
V. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

1. Адсорбционен капацитет на използваните сорбенти

Изследван е адсорбциония капацитет в едно- и четирикомпонентни разтвори на Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} за всички сорбенти. Сравнението на адсорбентите е извършено по сумарен адсорбционен капацитет и по капацитет на индивидуалните йони при една и съща концентрация в течната фаза. При многокомпонентните разтвори е използвано еднакво натоварване по всеки от йоните (концентрация = $\frac{1}{4}$ от сумарната в mmol/l).

Активен въглен

Максималният адсорбционен капацитет на активния въглен от кайсиеви черупки при еднокомпонентна адсорбция на Pb^{2+} йони е 0,082mmol/g, за Cd^{2+} е 0,1112mmol/g, за Cu^{2+} е 0,1164mmol/g и за Zn^{2+} е 0,0803mmol/g. Адсорбционните капацитети на активния въглен за Pb^{2+} и Zn^{2+} са много близки. Същото се отнася и за другите два йона (Cd^{2+} и Cu^{2+}). Данните са представени на Фиг. 2.



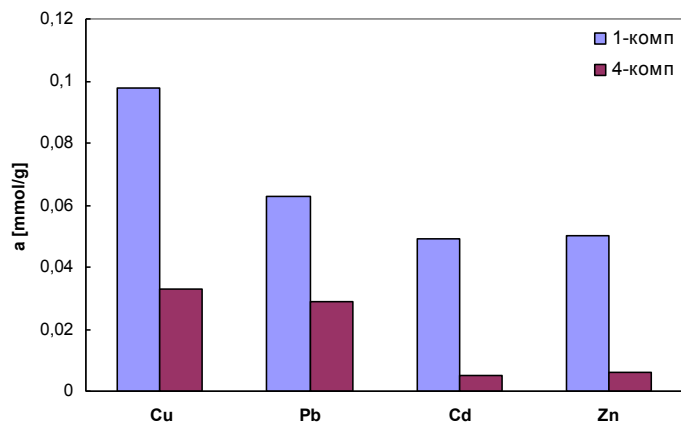
Фиг. 2 (9). Максимален адсорбционен капацитет на активен въглен от кайсиеви черупки за еднокомпонентен разтвор

По максимален адсорбционен капацитет:
 $Cu \geq Cd > Zn \geq Pb$.

Адсорбционният капацитет на активния въглен за четирикомпонентен разтвор е представен графично на Фиг.3. При една и съща и сравнително ниска концентрация на отделните йони в разтвора ($=0.4\text{mmol/l}$), еднокомпонентната адсорбция дава приблизително еднакви резултати около 0.04 mmol/g (0.042 mmol/g Cd, 0.041 mmol/g Cu, 0.039 mmol/g Pb 0.038 mmol/g Zn). При четирикомпонентен разтвор от по 0.4mmol/l, т.е. четирикратно по-високо общо натоварване по йони, се очертава следният ред на селективност:

$Cu^{2+}(0.033\text{mmol/g}) > Pb^{2+}(0.029\text{mmol/g}) > Zn^{2+}(0.0061\text{mmol/g}) > Cd^{2+}(0.0049\text{mmol/g})$

Този ред е сравним с резултатите от еднокомпонентните разтвори при същата концентрация, равна на общото натоварване в многокомпонентния разтвор ($Co=1.6\text{mmol/l}$). В четирикомпонентния разтвор се наблюдава конкуренция между отделните йони, при която адсорбцията на Zn^{2+} и Cd^{2+} е очевидно потисната.

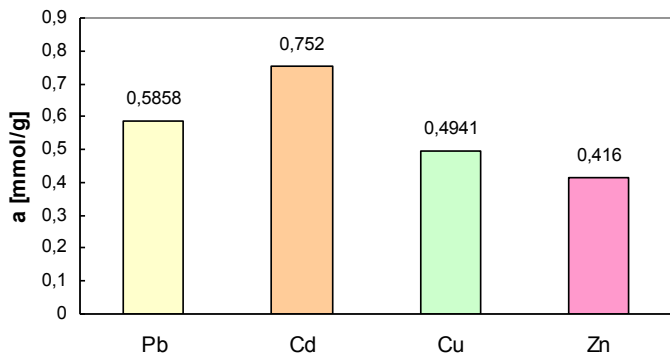


Фиг. 3 (10). Сравнение на адсорбционния капацитет на активен въглен за четирикомпонентен разтвор с еднокомпонентен при $C_0=1.6\text{mmol/l}$

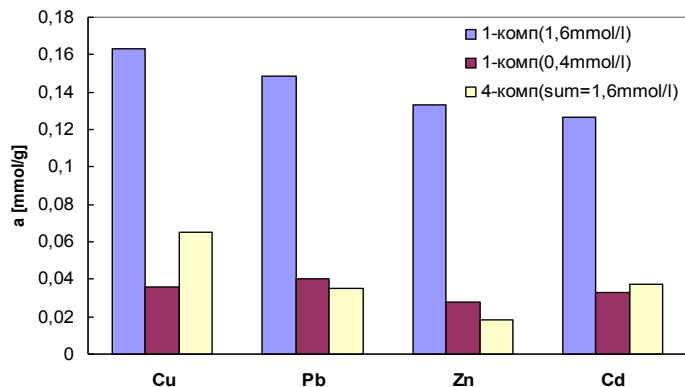
Смола AMBER JET 1200Na

Максималния адсорбционен капацитет на йонообменната смола по отношение на еднокомпонентна адсорбция за Pb^{2+} йони е $0,5859\text{mmol/g}$, за Cd^{2+} - $0,752\text{mmol/g}$, за Cu^{2+} - $0,4941\text{mmol/g}$ и за Zn^{2+} - $0,416\text{mmol/g}$. Те са представени графично на Фиг. 4. По отношение на максималния адсорбционен капацитет на отделните йони този адсорбент показва следната избирателност: $\text{Cd}>\text{Pb}>\text{Cu}>\text{Zn}$.

Адсорбционният капацитет на смолата за четирикомпонентен разтвор с обща концентрация $1,6\text{mmol/l}$ е представен графично на Фиг. 5. При обща концентрация на йони в разтвора $1,6\text{mmol/l}$ редът се променя от $\text{Cu}>\text{Pb}>\text{Zn}>\text{Cd}$ за еднокомпонентния до $\text{Cu}>\text{Pb}\approx\text{Cd}>\text{Zn}$ за многокомпонентния разтвор. На Фиг. 5 са показани резултатите за индивидуалните йони при една и съща концентрация в течна фаза за всеки от тях 0.4mmol/l , съответстваща на индивидуалните концентрации в четирикомпонентния разтвор.



Фиг. 4 (11). Сравнение по отношение на максималния адсорбционен капацитет на йонообменна смола AMBERJET 1200Na : отделните йони

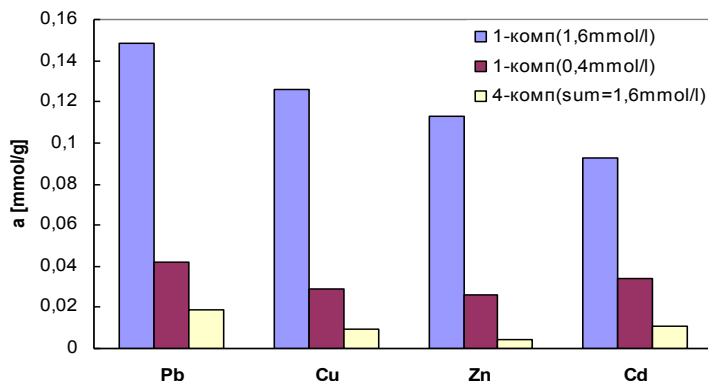


Фиг.5 (12). Сравнение на адсорбционен капацитет на смолата за четирикомпонентен разтвор с $C_{b0}=1.6\text{mmol/l}$

Зеолит клиноптилолит

Максималният адсорбционен капацитет на зеолита по отношение на еднокомпонентна адсорбция за Pb^{2+} йони е $0,473\text{mmol/g}$, за Cd^{2+} е $0,534\text{mmol/g}$, за Cu^{2+} е $0,24\text{mmol/g}$ и за Zn^{2+} е $0,223\text{mmol/g}$. Оформя се следният ред по максимален капацитет за отделните йони: $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$

Адсорбционният капацитет на зеолита за четирикомпонентен разтвор при обща концентрация 1.6mmol/l е представен графично на Фиг. 6. От нея следва изводът, че редът на селективност по отделните йони се запазва, но като цяло адсорбцията им в многокомпонентния разтвор се затормозява.

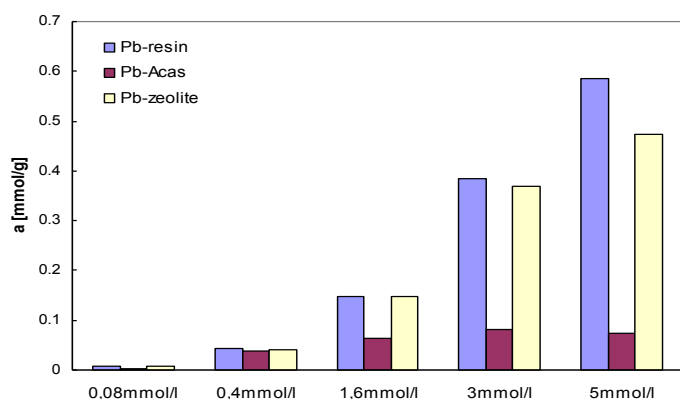


Фиг. 6 (13). Сравнение на адсорбционен капацитет на зеолита за четирикомпонентен разтвор с $C_{b0}=1.6\text{mmol/l}$

2. Изводи по отношение на адсорбционния капацитет на различни сорбенти спрямо Pb^{2+} в многокомпонентни разтвори на Pb , Cu , Cd и Zn йони с оглед използването им в адсорбционна колона с флуидизиран слой.

На следващата Фигура 7 е показано сравнението на различните сорбенти по отношение на концентрацията в адсорбирано състояние на Pb^{2+} йони при различни концентрации в течната фаза. Най-добри адсорбционни свойства показват йонообменната смола *AMBER JET 1200Na* и *Na*-форма на клиноптилолита. Двата сорбента показват висок адсорбционен капацитет, като при концентрации над 1.6mmol/l предимство има смолата. От анализа по адсорбционен капацитет и свойства на сорбентите по-подходяща е системата смола-активен въглен заради по-високия капацитет на смолата в четирикомпонентния разтвор, по-голямата разлика в плътностите

($\rho_{\text{смола}}=1710\text{kg/m}^3$, $\rho_{\text{ACas}}=864\text{kg/m}^3$) и разликата в оцветяването на двата сорбена, което прави по-лесно визуалното наблюдаване на различните режими на поведение на двете твърди фази при течна флуидизация.



Фиг.7 (14). Сравнение на адсорбционния капацитет на отделните сорбенти спрямо Pb^{2+} йони

3. Изследване на адсорбционно равновесие

3.1. Активен въглен

3.1.1. Еднокомпонентно равновесие

За описание на адсорбционното равновесие на металните йони върху активен въглен от кайсиеви черупки и зеолит използвахме моделите на Лангмюр, Фройндлих и Сипс.

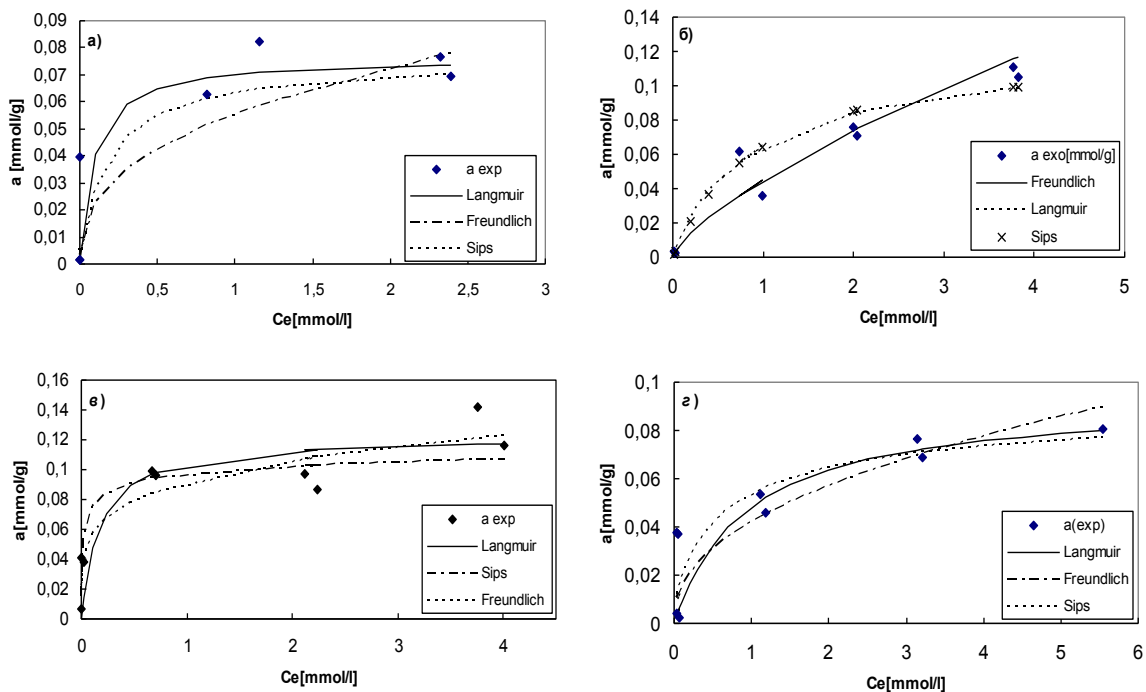
Стойностите на получените параметри на използваните изотерми са дадени в таблица 2.

Таблица 2 (10). Параметри на използваните модели

Йон	a_m [mmol/g]	b_{Lang} [l/mmol]	k_{Fr} [l/g]	n_{Fr}	b_{Sips} [l/mmol]	n_{Sips}	R^2_{Lang}	R^2_{Fr}	R^2_{Sips}
Pb	0,0762	11,534	0,0555	0,389	4,981	0,942	0,988	0,552	0,998
Cu	0,1222	5,774	0,0915	0,211	3,921	0,408	0,9425	0,757	0,797
Cd	0,1196	1,203	0,0452	0,709	1,182	1,056	0,815	0,969	0,923
Zn	0,0935	1,064	0,0421	0,441	1,349	0,729	0,871	0,497	0,647

На Фигура 8 са показани получените резултати за използваните модели.

Фигура 8а показва равновесието за система Pb-ACas. От нея се вижда, че конкурентни по отношение на по-доброто описание на експерименталните данни са моделите на Лангмюр и Сипс. За системите Cd-ACas и Zn-ACas (Фиг.8б и 8г) изборът е в полза на изотермата на Лангмюр. За системата Cu-ACas от Фиг. 8в може да се види, че и трите модела описват сравнително добре експерименталните данни, макар коефициентът на корелация R^2 да е по-висок за модела на Фройндлих. Като цяло за четирите йона можем да изберем модела на Лангмюр като база за сравнение и предсказване на експерименталните резултати в многокомпонентни разтвори.



Фиг. 8 (15). Адсорбционни изотерми за активен въглен: а) Pb-ACas б) Cd-ACas в) Cu-ACas г) Zn-ACas

Таблица 3 (11). Сравнение на максимален адсорбционен капацитет за различни акт. въглени

Адсорбент	a_m [mmol/g]				Източник
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	
АС (кокосови черупки)	0.0189	0.24			[12]
АС (обелки от зах. трастика)				0.42	[9]
АС (шушулки от пал. дърво)	0.016				[12]
АС (черупки от пал. плодове)			0.23		[17]
АС (червени водорасли <i>Gracilaria</i>)			0.029		[20]
АС (шушулки от памук)	0.21				[21]
АС (прасковени черупки)	0.0112				[22]
АС (кайсиеви черупки)	0.0063				[22]
АС (кайсиеви черупки) (химически активирани)	0.1103	0.2659	0.376		[30]
АС (черешови черупки)			0.0868		[26]
M-2514			0.22		[5]
Filtra sorb 200			0.124		[6]
Darco		0.019			[11]
АС (кайсиеви черупки)	0.0762	0.1196	0.1222	0.0935	Наши данни

В Таблица 3 са сравнени получените от нас максимални адсорбционни капацитети на активния въглен от кайсиеви черупки с други активни въглени. Може да се направи изводът, че използваният от нас активен въглен е конкурентен по адсорбционен капацитет при адсорбция на метални йони в сравнение с останалите активни въглени получени от растителни отпадъци.

3.1.2. Многокомпонентно равновесие

За описание на многокомпонентна адсорбция беше използван модела предложеният от Бултер и Окрент модифициран модел на Лангмюр:

$$a_i = \frac{a_{m_i} b_i c_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j c_j}, \quad 2 \quad (45)$$

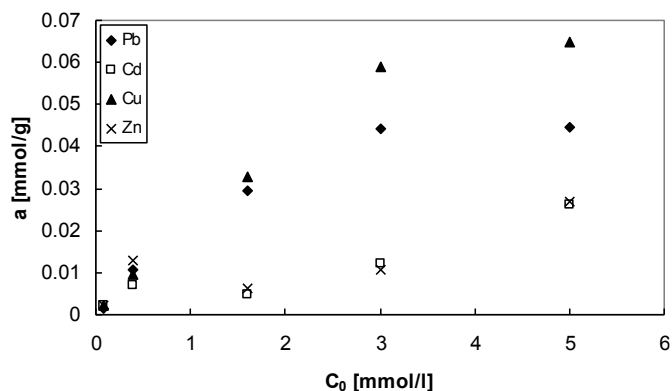
Другият модел, който използвахме, е предложен от Беллот и Кондорет. Те включват в предложението по-горе разширен модел на Лангмюр коригиращ фактор η , дефиниран като коефициент на взаимодействие между йоните. Той е характерен за всеки йон и зависи от концентрацията на останалите компоненти (йони):

$$a_i = \frac{a_{m_i} b_i (c_i / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j (c_j / \eta_j)}, \quad 3 \quad (46)$$

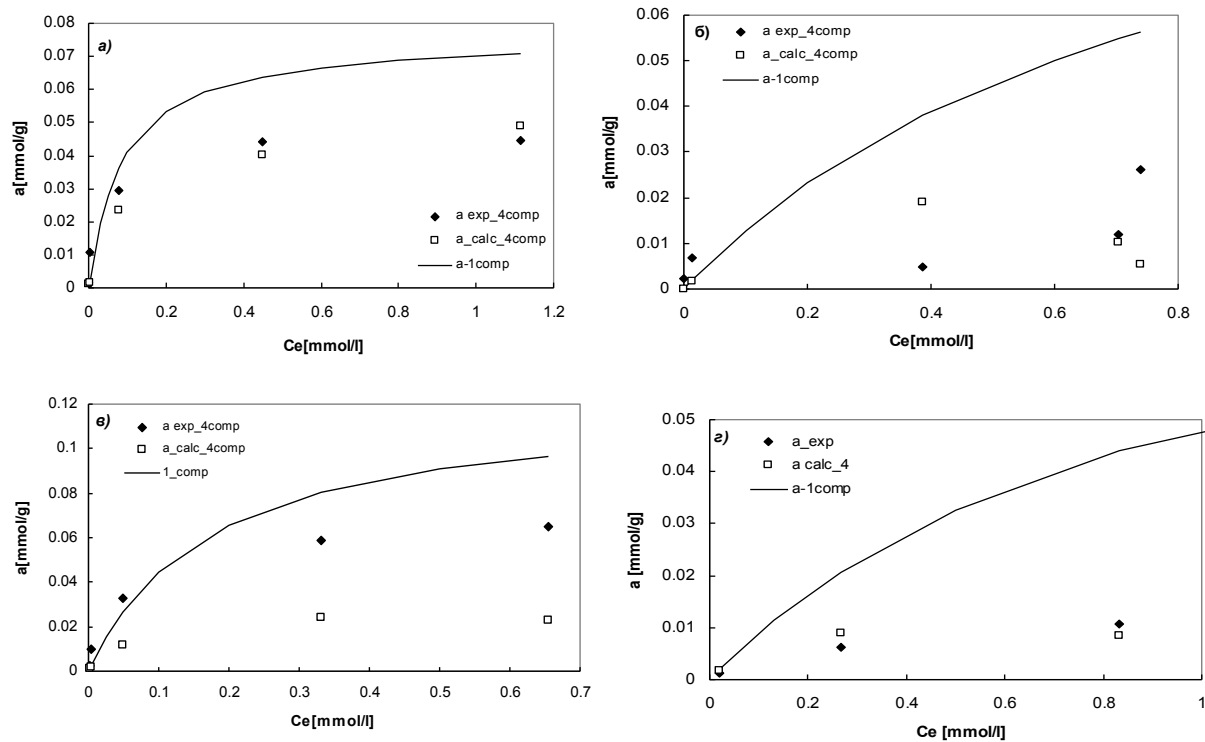
Получените изотерми за четирикомпонентен разтвор върху активен въглен са представени на Фигура 9. От експерименталните резултати се вижда, че изотермите на Cd и Zn са практически еднакви. Това съответства и на близките стойности на параметрите на уравнението на Лангмюр, получени от еднокомпонентните разтвори.

На фигура 10 са сравнени изчислените (по ф-ла 2) и експериментално получените изотерми за всеки от йоните за 4-компонентен разтвор. За сравнение са показани еднокомпонентните изотерми, изчислени с модела на Лангмюр. При изчисленията са използвани параметрите на модела на Лангмюр от еднокомпонентните изотерми.

Много добре се предсказват изотермите при оловните и цинкови йони, най-слабо е съответствието при медните. Във всички случаи равновесната крива в многокомпонентен разтвор лежи под тази в еднокомпонентния, но предсказаните стойности при медните йони са силно занижени спрямо реално измерените.

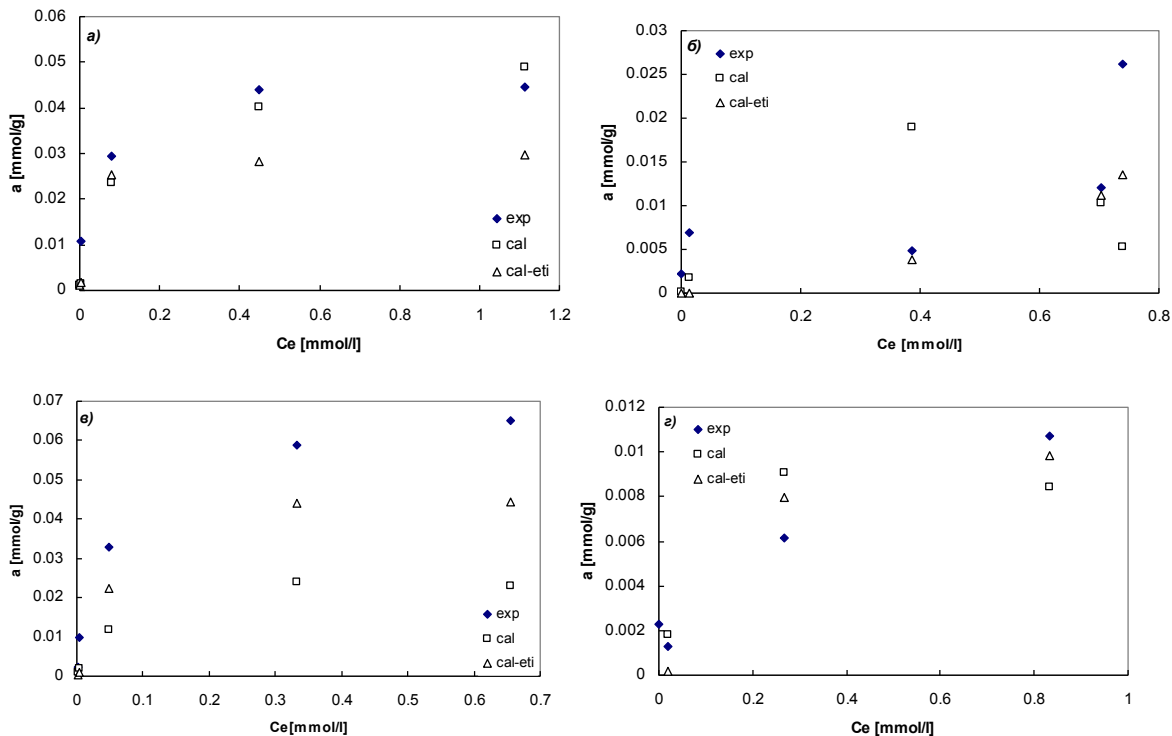


Фиг. 9 (22). Адсорбционни изотерми на четирикомпонентен разтвор върху активен въглен



Фиг. 10 (23). Сравнение на експерименталните данни за едно- и четирикомпонентни изотерми върху активен въглен: а) Pb-ACas б) Cd-ACas в) Cu-ACas г) Zn-ACas

По-добро описание на многокомпонентното равновесие бе потърсено чрез включване на коефициенти на взаимодействие между йоните Фиг. 11. За всяка концентрация на многокомпонентния разтвор бяха определяни стойностите на тези коефициенти от решението на четири уравнения с четири неизвестни:



Фиг. 11 (26). Сравнение на експерименталните резултати с изчислените по двата модела за четирикомпонентен разтвор: а) Pb-ACas б) Cd-ACas в) Cu-ACas г) Zn-ACas

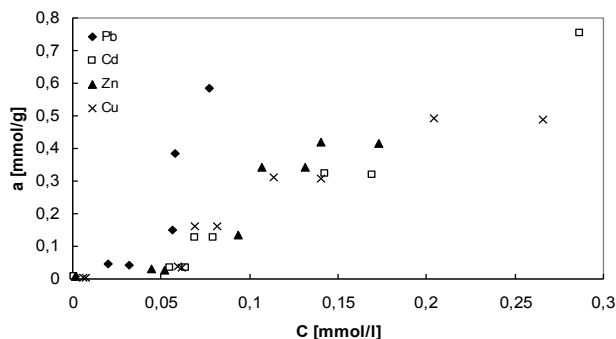
Въпреки задоволителните резултати, съответствието следва да се разглежда само качествено, а използваните η - като емпирични корекционни коефициенти. Един по-точен анализ би изисквал много голям брой експериментални данни в широк диапазон от съотношения между концентрациите на индивидуалните йони.

3.2. AMBER JET 1200Na

3.2.1. Еднокомпонентно равновесие

Експерименталните изотерми, получени за индивидуалните йони с адсорбент смола, са показани на Фигура 12. Както се вижда от фигурата, те представляват S-образни криви.

За описание на адсорбционните изотерми използвахме няколко форми на модифицирания модел на Ламгмюр. Те са представени в Таблица 4 заедно с тяхната линеаризация. Стойностите на получените константи с тези модели са представени в Таблица 5.



Фиг.12 (17). Експериментални адсорбционни изотерми за смола

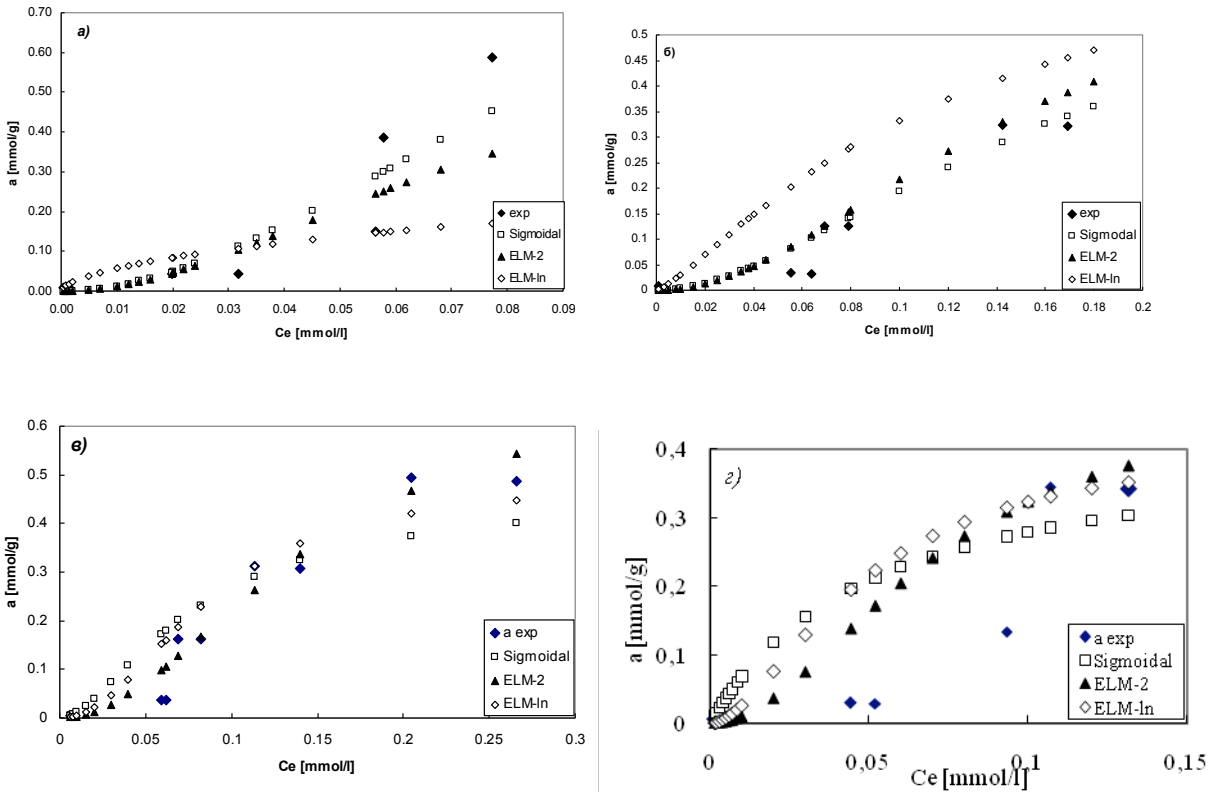
Таблица 4 (12). Линеаризиран вид на използваните модели

Модифициран Лангмюр	Линеаризиран вид
$a_e = \frac{a_m b c_e^2}{1 + b c_e^2} \quad (\text{ELM-2})$	$\frac{1}{a_e} = \frac{1}{a_m b} \frac{1}{c_e^2} + \frac{1}{a_m}$
$a_e = \frac{a_m b c_e^n}{1 + b c_e^n} \quad (\text{ELM-ln})$	$\ln\left(\frac{a_m}{a_e} - 1\right) = \ln\frac{1}{b} + n \ln\frac{1}{c_e}$
$a_e = \frac{a_m b c_e}{1 + b c_e + \frac{S}{c_e}} \quad (\text{Sigmoidal})$	$\left(\frac{a_m}{a_e} - 1\right) c_e = \frac{1}{b} + \frac{S}{b} \frac{1}{c_e}$

Таблица 5 (13). Параметри на използваните модели

Йони	Sigmoidal				ELM-2			ELM-ln			
	a_m , mmol/g	b , l/mmol	S , mmol/l	R^2	a_m , mmol/g	b , l/mmol	R^2	a_m , mmol/g	b , l/mmol	n	R^2
Pb ²⁺	0,60	46,29	0,204	0,61	0,67	179,8	0,96	0,6	1,02	0,61	0,88
Cd ²⁺	0,76	11,74	0,243	0,73	0,677	47	0,97	0,76	14,6	1,27	0,49
Cu ²⁺	0,49	22,52	0,086	0,92	0,71	46	0,96	0,49	174	2,11	0,76
Zn ²⁺	0,42	19,76	0,0002	0,1	0,48	203,3	0,58	0,42	199	1,732	0,54

На Фигура 13 са представени експерименталните резултати, описани с посочените модели за всички системи. Фигура 13а показва равновесието за системата Рb–смола. От нея се вижда, че по-добро описание на експерименталните данни дава ELM-2 моделът. За системите Cd–смола (Фиг.13б) ELM-2 и сигмоидалният модел се конкурират. Ако вземем предвид коефициента на корелация, може да кажем, че ELM-2 моделът описва по-добре експерименталните данни.

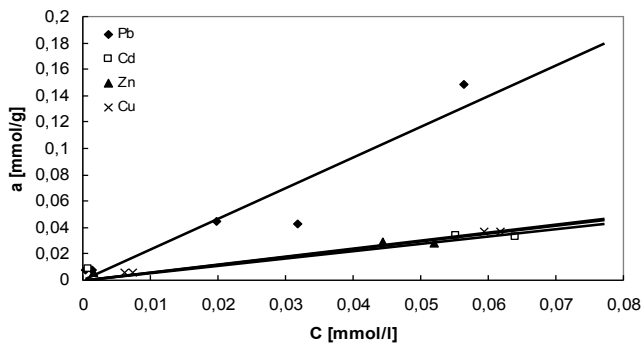


Фиг. 13 (18). Адсорбционни изотерми и тяхното описание: а) Pb-Смола б) Cd-Смола в) Cu-Смола г) Zn-Смола

За системата Cu-смола от Фиг. 13в може да се види, че и трите модела описват сравнително добре експерименталните данни, макар коефициентът на корелация R^2 да е по-висок за ELM-2 модела. За системата Zn-смола (Фиг.13г) е трудно да се каже кой от трите модела описва експерименталните данни. Като цяло ELM-2 описва по-добре данните в сравнение с другите два модела, което се потвърждава и от стойностите на корелационния коефициент.

В ниския концентрационен диапазон експерименталните изотерми могат да се опишат с линейна зависимост $K = \frac{a_e}{c_e}$, както е показано на Фиг. 14. Нещо повече, три от

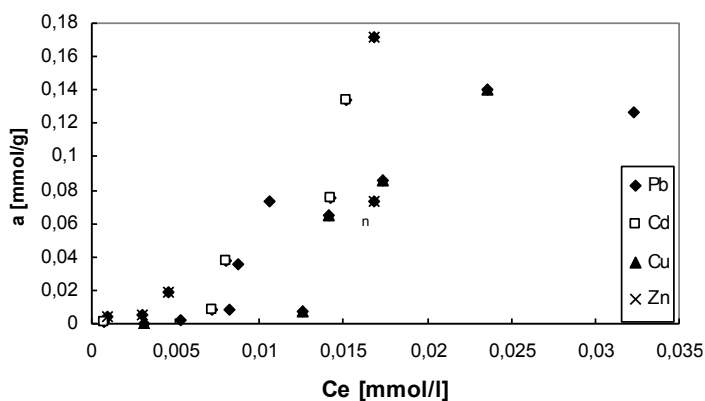
йоните показват много близки отношения, единствено оловните йони са с изразено по-добра адсорбция. В Таблица 6 са показани получените равновесни константи. Както може да се види, равновесната константа за Pb^{2+} йони е два пъти по-висока от тези на останалите йони. При тези отношения, четирикомпонентен разтвор би могъл да бъде описан като бикомпонентна система – олово и останалите три йона.



Фиг. 14 (19). Линейна част от адсорбционните изотерми за еднокомпонентна система

Таблица 6 (14). Стойности на равновесната константа за всички йони

Система	Pb ²⁺ -смола	Cd ²⁺ -смола	Cu ²⁺ -смола	Zn ²⁺ -смола
K [l/g]	2,32	1,04	1,26	1,13
R^2	0,90	0,80	0,99	0,90



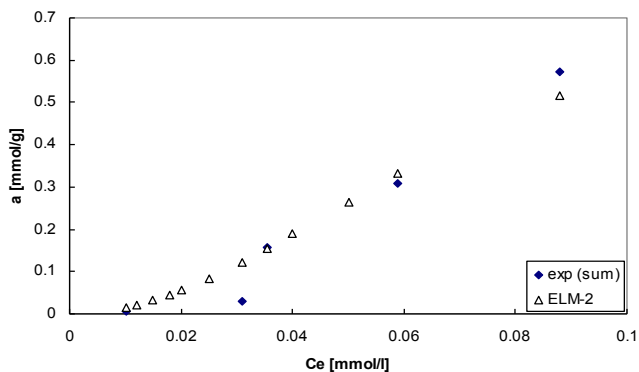
Фиг.15 (27). Експериментални изотерми на четирикомпонентен разтвор върху смола

3.2.2. Многокомпонентно равновесие

Експериментално получените резултати за четирикомпонентен разтвор върху смола са представени на Фигура 15. Тези криви също имат S-образен вид, както при еднокомпонентното равновесие. Вземайки предвид, че при еднокомпонентно равновесие по-добро описание ни дава ELM-2 модела, за описание на четирикомпонентното равновесие при смолата използвахме именно него.

На Фигура 16 е сравнена сумарната концентрация на четири-компонентния разтвор с изчислените с ELM-2 модела. Както се вижда и тук този модел описва добре експерименталните данни. Това се потвърждава и от коефициентите на корелация-0,9912. Ако вземем в предвид стойностите на корелационния коефициент може да кажем, че ELM-2 модел е подходящ за описание на подобен тип криви. Резултатите от

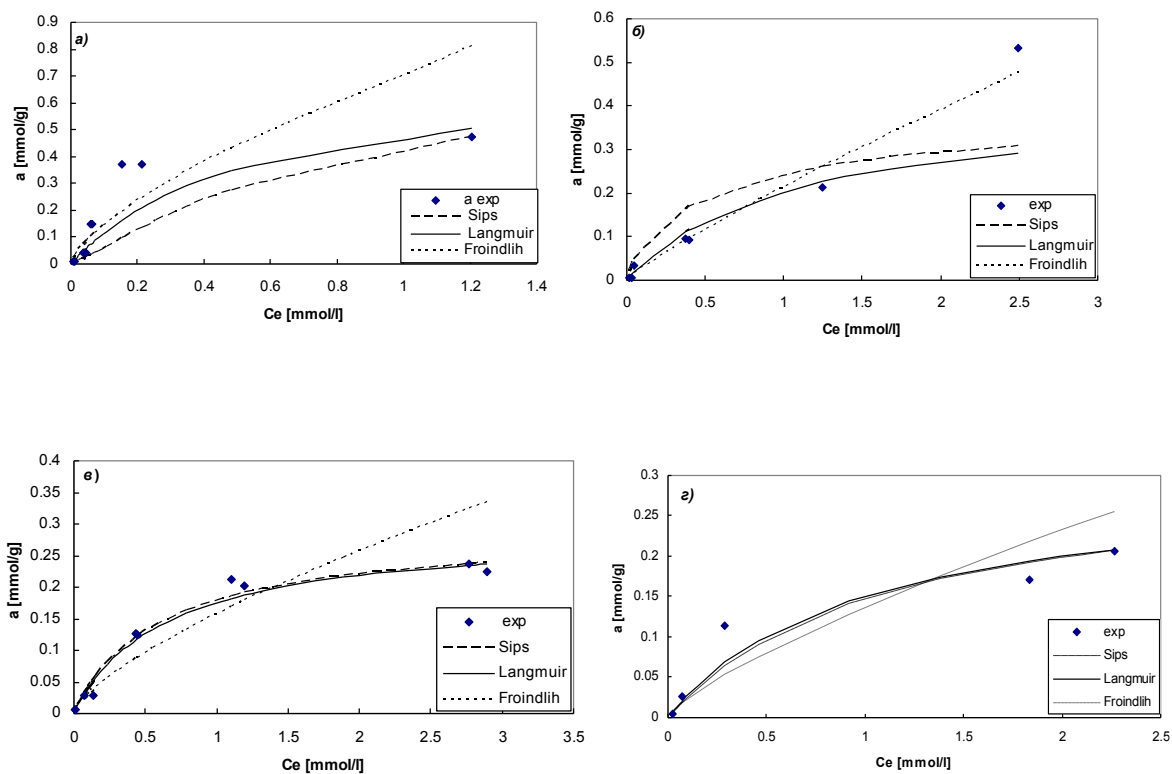
описанието на сумарната концентрация на йоните са от същия порядък както получените за еднокомпонентните равновесия ($a_m=0,945\text{mmol/g}$, $b=155.68\text{l/mmol}$).



Фиг. 16 (29). Адсорбционна изотерма за четири-компонентно равновесие върху смола и нейното описание при сумарна концентрация

Зеолит

За описание на експерименталните резултати използвахме моделите на Лангмюр, Фройндлих и Сипс. В Таблица 7 са представени получените параметри за всички изотерми. На Фигура 17 са показани резултатите получени с трите модела.



Фиг. 17 (21). Адсорбционни изотерми върху зеолит и тяхното описание:
а) Pb-Зеолит б) Cd-Зеолит в) Cu-Зеолит г) Zn-Зеолит

Таблица 7 (15). Параметри на използваните модели за равновесие

Йон	a_m [mmol/g]	b_{Lang} [l/mmol]	k_{Fr} [l/g]	n_{Fr}	b_{Sips} [l/mmol]	n_{Sips}	R_{Lang}^2	R_{Fr}^2	R_{Sips}^2
Pb^{2+}	0,731	1,872	0,714	0,689	0,0066	1,208	0,533	0,835	0,834
Cd^{2+}	0,406	1,027	0,217	0,861	0,0149	0,807	0,753	0,936	0,954
Cu^{2+}	0,288	1,567	0,158	0,710	0,0258	0,999	0,959	0,966	0,980
Zn^{2+}	0,295	1,047	0,137	0,764	0,0154	1,039	0,866	0,907	0,955

На нея се вижда, че по-добро описание на експерименталните данни дава моделът на Сипс. Това се потвърждава и от коефициента на корелация R^2 (таблица 12), който за модела на Сипс е по-висок. Степенният показател в изотермата на Сипс е близък до 1, което поставя изчислените изотерми много близо до тези на Лангмюр.

4. Изследване на кинетиката на процеса

4.1. Активен възел

4.1.1. Еднокомпонентна кинетика:

При описание на кинетиката е използвана предсказаната от съответната изотерма крайна равновесна стойност на концентрацията в адсорбирано състояние (платото на кинетичната крива).

Използвани са аналитично решение, основано на използването на LDF модела и метода на статистическите моменти, модела на Бойд и модела на Вебер и Морис.

Същността на моментния метод е връзката на решението на уравнението за материалния баланс с Лапласова трансформация със статистическите характеристики на съответните уравнения, описващи концентрационните криви.

За случая на кинетична крива, получена в съд с разбъркване влиянието на равновесието и кинетиката са представени едновременно с 1^{-ви} абсолютен момент:

$$\mu_1' = \frac{1}{(1 + \beta K_0)} \delta_s \quad 4 \quad (52)$$

Коефициентът на дифузия в твърдата фаза може да бъде изчислен с помощта на модела за твърдотелна дифузия от зависимостта:

$$\delta_s = \frac{R^2}{15D} \quad 5 \quad (53)$$

Безразмерният вид на материалния баланс в течната фаза в съда е:

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = -\beta K_0 \frac{d\bar{a}}{dt} \quad 6 \quad (54)$$

Респективно за масопеноса в твърдата фаза имаме балансово уравнение:

$$\frac{d\bar{a}}{dt} = k_s (\bar{a}_e - \bar{a}) \quad 7 \quad (55)$$

Началните условия са: $t = 0$ $\bar{c} = 1$; $\bar{a}_e = 1$; $\bar{a} = 0$,

а безразмерните концентрации са дефинирани съответно:

$$\bar{c} = \frac{c}{c_0}; \bar{a} = \frac{\langle a \rangle}{\langle a_0 \rangle}; \bar{a}_e = \frac{\langle a_e \rangle}{\langle a_0 \rangle} \quad 8 (56)$$

За решението на кинетичната крива по твърда фаза се получава следната проста зависимост, в която като параметър участва първият начален статистически момент:

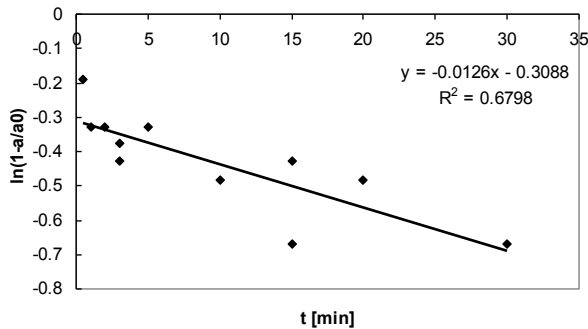
$$\bar{a} = \bar{a}_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\mu_1'}\right) \right] \quad 9 (57)$$

Това решение бе приложено спрямо кинетичните криви в логаритмичен вид:

$$\left[\exp\left(-\frac{t}{\mu_1'}\right) \right] = 1 - \frac{a}{a_e}, \text{ респективно } \ln\left(1 - \frac{a}{a_e}\right) = -\frac{t}{\mu_1'}$$

От наклона на правата бе определян моментът, както е показано на Фиг. 33 за оловните йони. Наличието на отрез показва, че вътрешната дифузия не е единственият механизъм на масопренос. Както ще видим и при останалите използвани модели, този начален скок в концентрациите следва да се свърже с по-бърз начален етап на масопренос. За останалите йони резултатите са аналогични.

От наклона на правата на Фиг. 18 може да се определи стойността на μ_1' и от нея съгласно ф-ла (4) и (5) да се изчисли коефициентът на вътрешна дифузия (твърдотелна).



Фиг. 18 (31). Линеаризиран вид на моментния метод за системата Pb-AC

Изчислените коефициенти на твърдотелна дифузия заедно с резултатите от останалите използвани модели са показани в Таблица 8.

Модельт на Вебер и Морис е вътрешно-дифузионен.

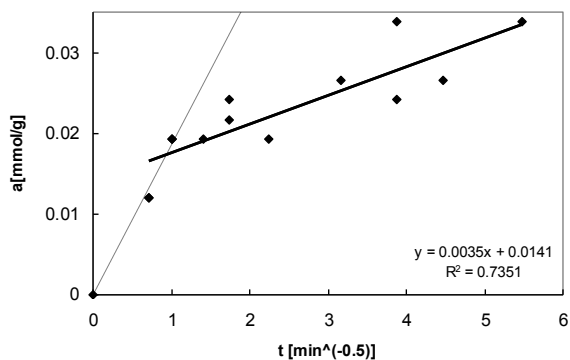
$$a = k_{in} t^{0.5} \quad 10 (58)$$

Връзката между коефициента на вътрешна дифузия и k_{in} е:

$$k_{in} = 6 \frac{a_0}{R} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad 11 (59)$$

Построяването на a спрямо $t^{0.5}$ дава права линия с наклон k_{in} (скоростен параметър, характеризиращ скоростта на адсорбция в областта, контролирана от вътрешната дифузия). Ако тази права минава през началото на координатната система, то процесът се контролира само от вътрешна дифузия. В повечето публикации при адсорбция на йони на тежки метали авторите отбелязват наличието на допълнителен, начален етап,

характеризиран с отрез от ординатата и тълкуван като бърз процес на дифузия през граничния филм към повърхността, последван от бавна дифузия във вътрешността на твърдата частица. На Фигура 19 са показани тези два етапа въз основа на кинетичните данни за оловните йони. Резултатите са аналогични за останалите три йона. Коефициентът на дифузия бе изчислен съгласно формула (11). Получените стойности, както и стойностите на k_{in} са представени в Таблица 8.



Фиг. 19 (32). Линеаризиран вид на модела на Вебер и Морис за системата Pb-ACas

Моделът на Бойд е във вид на експоненциална зависимост:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \quad 12 \quad (60)$$

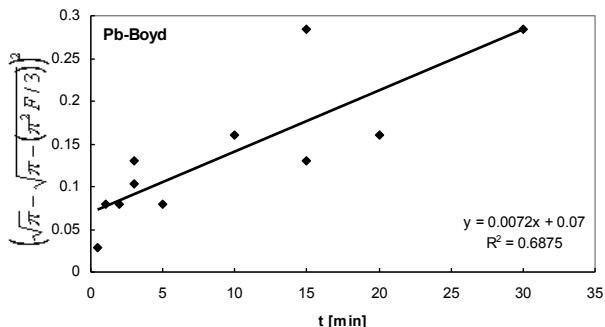
където $F = \frac{a}{a_e}$ 13 (61)

Константата на Бойд B се определя в зависимост от стойността на безразмерната концентрация F :

Ако $F < 0,85$ $Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - (\pi^2 F / 3)} \right)^2$ 14 (62)

$F > 0,85$ $Bt = -0.4977 - \ln(1 - F)$ 15 (63)

За нашите експериментални резултати $F < 0,85$ използваме представянето на кинетичните данни в координати $\left[\left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - (\pi^2 F / 3)} \right)^2 \right]$ спрямо времето t . За механизъм на вътрешна дифузия следва да се получи линейна зависимост през началото на координатната система. При наличие на отрез, тълкуването е в полза на наличие на друг, бърз начален механизъм на адсорбция. Определените от наклона на тази зависимост дифузионни коефициенти се отнасят за следващия бавен етап на вътрешна дифузия. На следващата Фигура 20 е показана зависимостта за нашите експериментални резултати с оловни йони. Аналогични са резултатите за останалите три йона.



Фиг. 20 (33). Линеаризиран вид на модела на Бойд за системата Pb-ACas

Връзката на коефициента B с коефициента на вътрешна дифузия се дава от следната зависимост:

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad 16 \quad (64)$$

Получените стойности на коефициента на дифузия и на B са представени в Таблица 8.

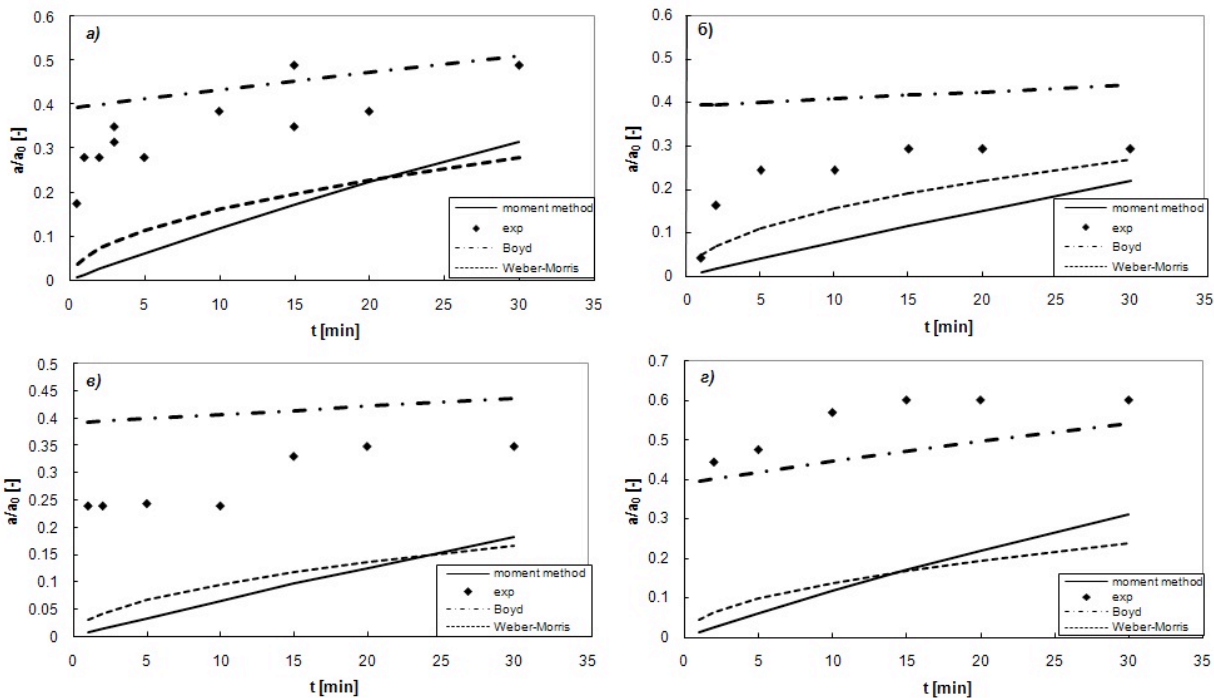
Таблица 8 (18). Коефициенти на вътрешна дифузия

Йони	Моментен метод		Бойд		Вебер-Морис	
	μ'_1	D [cm ² /s]	B	D [cm ² /s]	k_m [mmol/gmin ^{-1/2}]	D [cm ² /s]
Pb ²⁺	79,36	6,262.10 ⁻⁸	0,0072	9,86. 10 ⁻⁸	0,0035	3,01.10 ⁻⁸
Cd ²⁺	121,95	4,135.10 ⁻⁸	0,0027	3,69. 10 ⁻⁸	0,0027	2,84.10 ⁻⁸
Cu ²⁺	149,25	1,944. 10 ⁻⁸	0,0031	4,245.10 ⁻⁸	0,0026	1,08.10 ⁻⁸
Zn ²⁺	80,65	8,424. 10 ⁻⁸	0,0096	1,315. 10 ⁻⁷	0,0021	2,23.10 ⁻⁸

Коефициентите на вътрешна дифузия са от порядък 10⁻⁸ cm²/s, което е разумен резултат, доказан от сравнението със стойностите на коефициентите на молекулна дифузия на съответните йони във водна среда: за Pb²⁺ 9.5 10⁻⁶ cm²/s, Cd²⁺ 6.52-7.2 10⁻⁶ cm²/s, Cu²⁺ 6.47-7.3 10⁻⁶ cm²/s, Zn²⁺ 6.37-7.2 10⁻⁶ cm²/s.

Експерименталните безразмерни криви в координати $\frac{a}{a_e}$ vs t са показани на Фиг.21

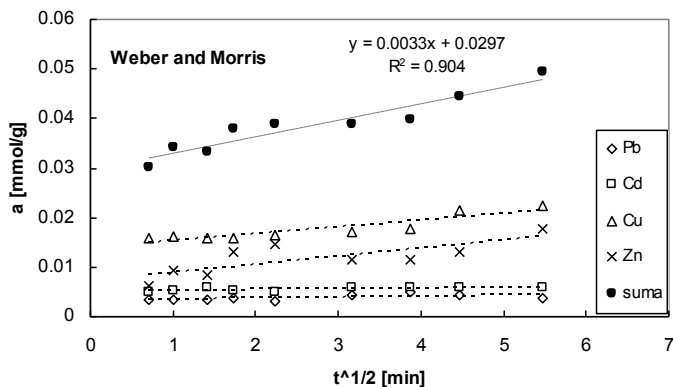
заедно с изчислените по трите модела. Отместването на експерименталните от изчислените се дължи на неотчитането на отреза от ординатата, наблюдаван при обработката и по трите модела. От Фиг.21 може да се оцени доколко наклонът на кинетичната крива се описва добре с използваните решения. Вижда се, че резултатите по модела на Вебер и Морис и по моментния метод са много близки, което е и за очакване, тъй като това са две приближени решения на един и същи модел на твърдотелна дифузия.



Фиг. 21 (34). Експерименталните безразмерни криви с изчислените по трите модела:
 а)Pb-ACas б)Cd-ACas в)Cu-ACas г)Zn-ACas

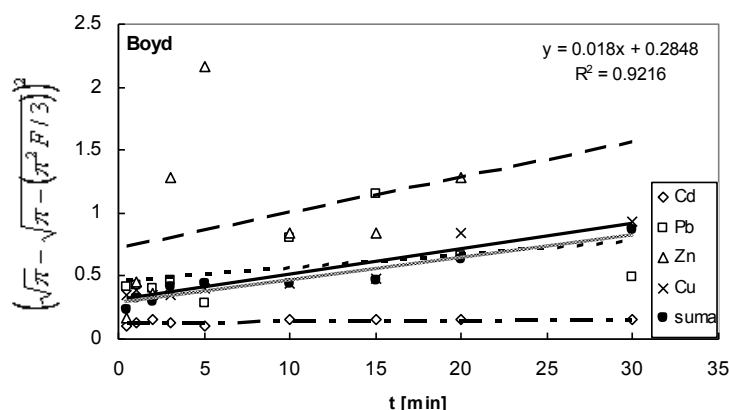
4.1.2. Многокомпонентна кинетика

При многокомпонентната кинетика, както и при експериментите в колона, е използвана приблизително една и съща сумарна начална концентрация от 1,6mmol/l. За обработка на експерименталната кинетика са използвани приближените решения на Морис-Вебер и Бойд. Линеаризираните кинетични криви съгласно модела на Вебер и Морис за четирите йона, както и сумарната концентрация в адсорбирано състояние, са представени на Фиг.22. В Таблица 9 са показани изчислените кинетични константи по модела на Морис и Вебер, и съответстващите им коефициенти на вътрешна дифузия.



Фиг. 22 (39). Линеаризирани форми на модела на Вебер и Морис за четирикомпонентна система

За прилагане на модела на Бойд представихме експерименталните резултати в координати $\left[\left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\pi^2 F/3\right)}\right)^2\right]$ спрямо времето t . Те са представени на Фигура 23 за четирите йона, както и за сумарната концентрация в адсорбирано състояние.



Фиг.23 (40). Линеаризирани форми на модела на Бойд за четирикомпонентна система

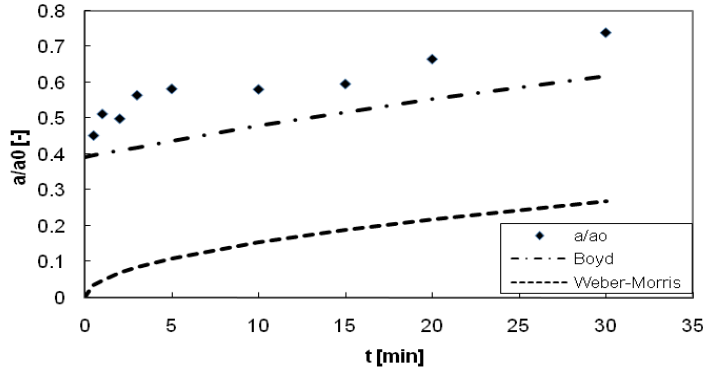
Като изключим резултата за Cd по модела на Морис и Вебер, останалите са от същия порядък, както при еднокомпонентната кинетика. Много добро съответствие са наблюдавани при коефициента на дифузия на оловните йони между двата модела на Морис-Вебер и Бойд. Като цяло с модела на Бойд се получават завишени стойности. Въз основа на броя на експерименталните данни и възпроизводимостта на резултатите е рисковано да се правят по-детайлни изводи от сравнението на едно- и многокомпонентната кинетика. От Фиг.22 се вижда също така, че три от четирите йона показват много близки кинетични криви и биха могли да се опишат като сумарна концентрация с ефективен коефициент на дифузия (т.н. „сумарен“).

Таблица 9 (20). Коефициенти на дифузия за четирикомпонентна система

Йони	Морис-Вебер			Бойд		
	k_{in} [mmol/gmin ^{-1/2}]	D [cm ² /s]	R^2	B	D [cm ² /s]	R^2
Pb	0,0002	1,215.10 ⁻⁸	0,27	0.0101	1,3829.10 ⁻⁸	0,15
Cd	0,0001	4,88.10 ⁻¹⁰	0,42	0,0012	1,6431.10 ⁻⁸	0,37
Cu	0,0014	2,668. 10 ⁻⁸	0,83	0,0206	2,8206. 10 ⁻⁷	0,89
Zn	0,0016	1,2285. 10 ⁻⁷	0,59	0,0284	3,888. 10 ⁻⁷	0,1
Сумарен	0,0033	2,8719. 10 ⁻⁸	0,904	0,0155	2,1223. 10 ⁻⁷	0,922

Ето защо при следващите експерименти в колона ще използваме предсказаните по многокомпонентното равновесие, респ. сумарната равновесна концентрация и

ефективния коефициент на дифузия за системата като цяло. Неговото определяне е и най-надеждно с оглед на високата стойност на R^2 . На следващата Фигура 24 са представени в безразмерен вид експерименталните резултати при сумарна концентрация и тяхното описание с двата модела.



Фиг. 24 (41). Експериментални и изчислени безразмерни криви по моделите на Бойд и Вебер-Морис за Сумарна-АСас

4.2. AMBER JET 1200Na

4.2.1. Еднокомпонентна кинетика

За избраните начални концентрации в разтвора, равновесните стойности на c_e се намират в началния участък на равновесните изтерми, който може да се опише като линеен.

За изчисляване на кинетичните параметри е използван модел, отчитащ дифузия и адсорбция във вътрешността на порьозна частица, както и външен масообмен през граничния слой около нея в съд с ограничен обем. Балансовото уравнение за твърдата фаза е:

$$\left[\varepsilon_p + f'(c) \right] \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad 16 \quad (65)$$

В безразмерен вид балансовото уравнение за твърдата фаза се свежда до:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad 17 \quad (69)$$

Началните и гранични условия за твърдата фаза стават:

$$\tau = 0 \quad c = c_0 \quad 18 \quad (70)$$

$$x = 0 \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad 19 \quad (71)$$

$$x = 1 \quad \frac{\partial c}{\partial x} = Bi[c_b - c] \quad 20 \quad (72)$$

Материалният баланс за течната фаза в съда е:

$$V_f(1 - \bar{c}_b) = V_s[\varepsilon_p + K]\bar{c} = V_s\rho_s \frac{a_e}{c_{b0}} \bar{a} \quad 21 (78)$$

Решение:

$$\bar{a} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha}} \left[1 - e^{-(1+1/\alpha)(15Bi\tau)/(5+Bi)} \right] \quad 22 (83)$$

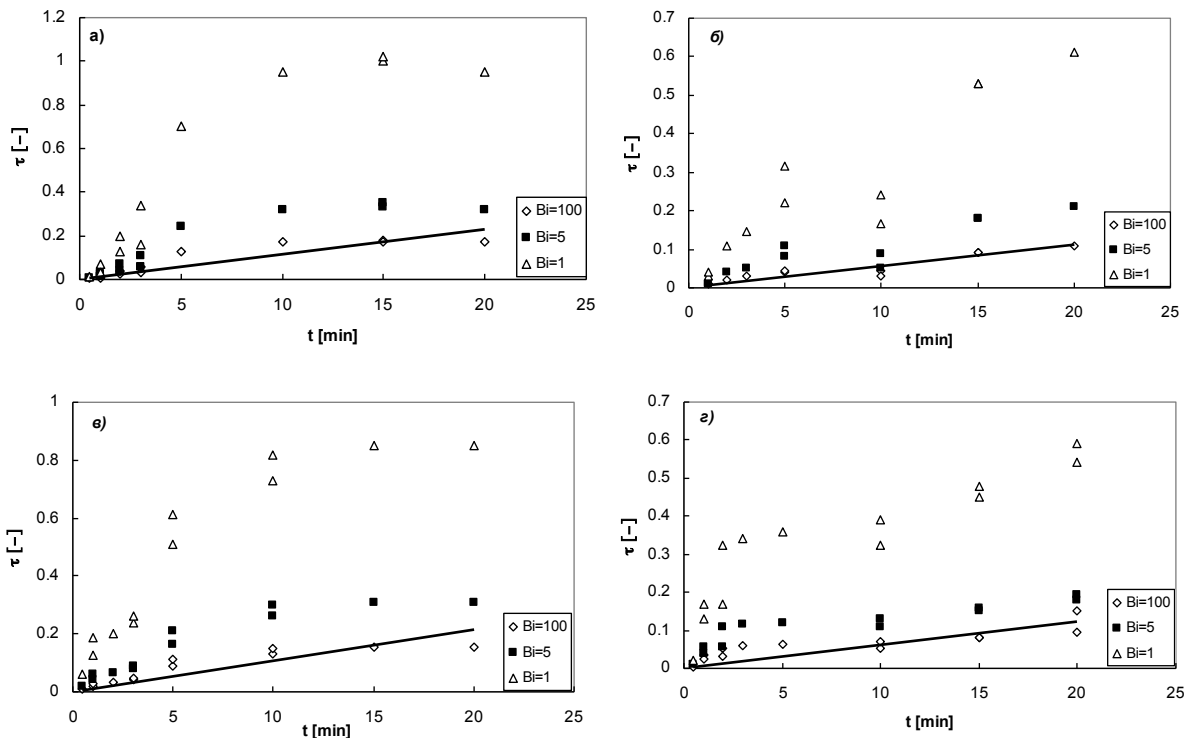
Това решение бе използвано за определяне на кинетичните параметри от експериментално получените криви. В него безразмерният параметър α се дефинира като:

$$\alpha = \frac{V_f}{V_s\rho_s \frac{a_e}{c_{b0}}} \quad 23 (79)$$

Методът на Li и колектив беше приложен към адсорбционните криви за Pb, Cd, Cu и Zn йони. Експериментално получените криви бяха трансформирани в безразмерни координати $\bar{a}_{\text{exp}} = a_{\text{exp}} / a_e$ спрямо реално време t . Тези криви бяха сравнени с теоретично получените криви $\bar{a}_{\text{cal}} = a_{\text{cal}} / a_e$ спрямо безразмерно време τ . За всяко $\bar{a}_{\text{exp}} = \bar{a}_{\text{cal}}$ е отчитано съответстващата стойност за реалното t и безразмерното време τ . Тази процедура беше повторена за различни стойности на Био. Представихме графично отчетените стойности за реалното t и безразмерното време τ в координати τ vs. t за различни стойности на Био. Линейната зависимост (или най-близката до нея) на τ от t дава точната стойност на Био и от наклона на тази права $\left[D / (\varepsilon_p + K) R^2 \right]$ може да се получи дифузионният коефициент. Коефициентът на масопренос k_f беше изчислен по следната формула:

$$k_f = \frac{BiD}{R} \quad 24 (84)$$

Кривите $\tau - t$ за различните Bi , получени чрез отчитане на τ и t за всяка точка $\bar{a}_{\text{exp}} = \bar{a}_{\text{cal}}$ за нашата система, са представени на Фигура 25 а, б, в и г. Както се вижда от тях, права линия получихме при $Bi=100$, което отговаря на вътрешно дифузионно съпротивление. Получените стойности на D и k_f са представени в Таблица 10.



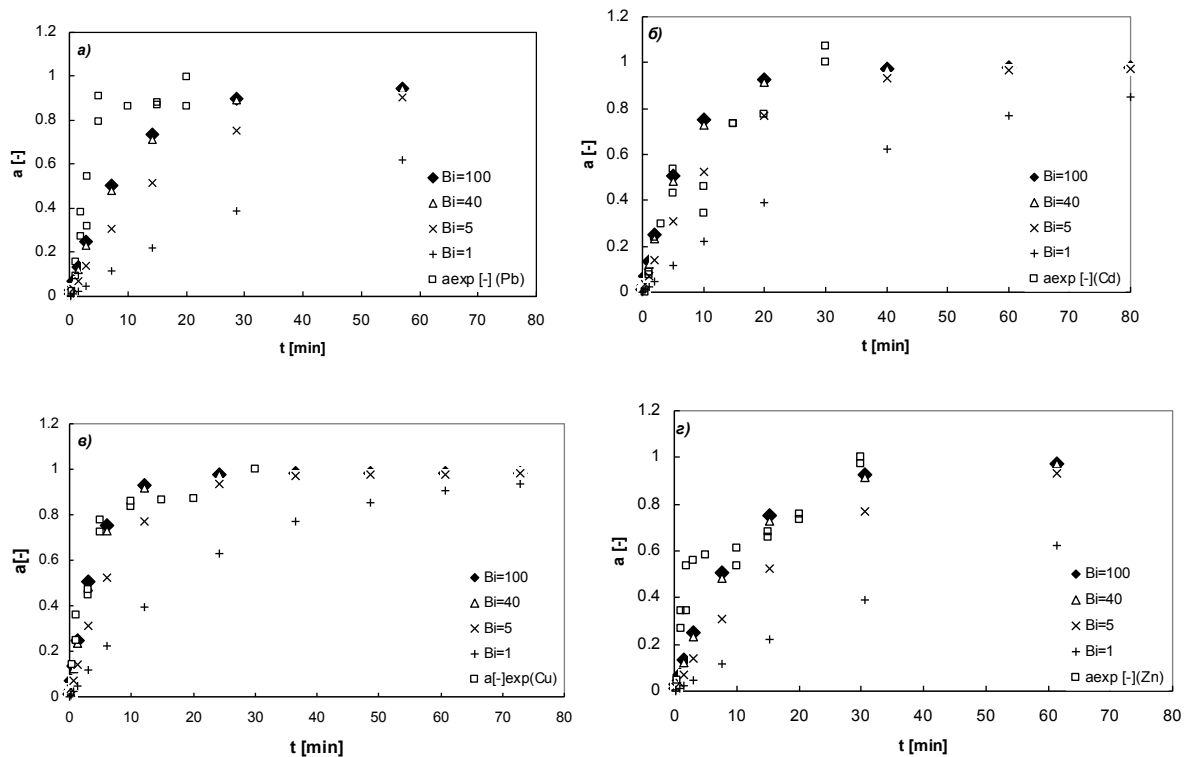
Фиг. 25 (36). Криви в координати τ - t за различни стойности на Bi , отчитани за всяко $\bar{a}_{\text{exp}} = \bar{a}_{\text{cal}}$:
 а) Pb-Смола б) Cd-Смола в) Cu-Смола г) Zn-Смола

Таблица 10 (19). Коэффициенти на ефективна дифузия

Йон	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$D_{\text{eff}}[m^2/s]$	$2,25 \cdot 10^{-11}$	$5,083 \cdot 10^{-11}$	$9,22 \cdot 10^{-11}$	$4,924 \cdot 10^{-11}$
$k_f[m/s]$	$6,93 \cdot 10^{-6}$	$1,564 \cdot 10^{-5}$	$2,84 \cdot 10^{-5}$	$1,515 \cdot 10^{-5}$

Коэффициентите на ефективна дифузия са от порядъка на $10^{-11} m^2/s$, което е сравнимо с литературните данни.

Получените с помощта на уравнение (83) резултати за адсорбираната концентрация за същите експериментални условия и различни стойности на Bi са представени на Фигура 26а, б, в и г. От нея се вижда, че получените кинетични криви с този модел описват добре експерименталните данни при $Bi=100$.



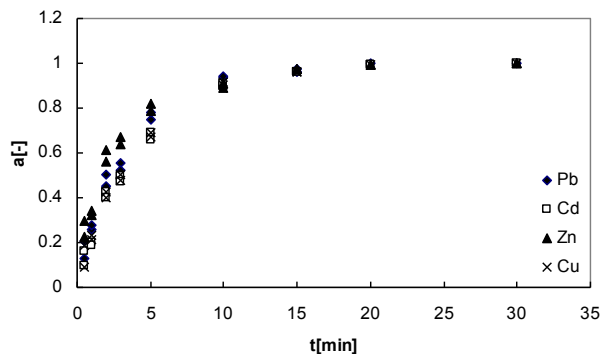
Фиг. 26 (37). Експериментални кинетични криви на Me^{2+} йони върху смола и тяхното описание за различни стойности на Bi : а) Pb-Смола б) Cd-Смола в) Cu-Смола г) Zn-Смола

4.2.2. Многокомпонентна кинетика

Методът на Li е използван и за четирикомпонентна система. Основание за това дава niskия концентрационен диапазон на измерените равновесни концентрации в течна фаза, при които изотермата може да се разглежда като линейна. На Фигура 27 са представени експериментално получените кинетични данни за четирикомпонентна система в безразмерни координати адсорбирано количество \bar{a}_{exp} спрямо реално време t .

Както се вижда, на нея точките за различните йони са много близки. В областта на експерименталната грешка те могат да бъдат описани с една кинетична крива, което предполага да бъде изчислен един единствен ефективен коефициент на вътрешна

$$\text{дифузия: } D_{eff} = \frac{D}{(\varepsilon_p + K)R^2}.$$

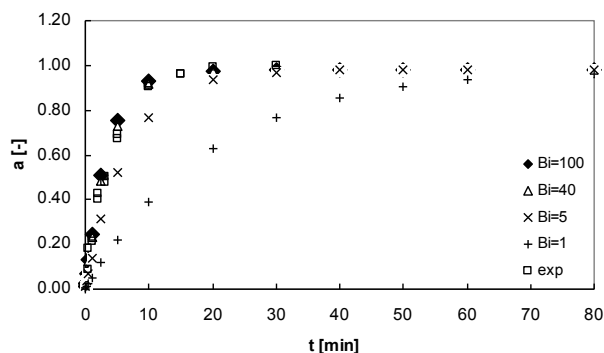


Фиг. 27 (42). Безразмерни експериментални кинетични криви за четирикомпонентна система върху смола

Тези експериментални криви също бяха сравнени с получените числени резултати за различни стойности на Bi (Фиг. 28). В този случай получените резултати за $Bi=100$ описват много добре експерименталните данни. Линеината зависимост на τ vs. t с наклон $[D/(\epsilon_p+K)R^2]=0,019 \text{ min}^{-1}$ е представена на Фигура 44. Стойността на получения коефициент е $D/(\epsilon_p+K)=3,345 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Индивидуалните дифузионни коефициенти D се различават един от друг според стойностите на равновесните константи (K). Коефициентът на масопренос k_f е изчислен с уравнение (84) $k_f = 1,029 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. Получените стойности на коефициентите са представени в Таблица 11.

Таблица 11 (21). Индивидуални коефициенти на дифузия за системата Смола- Me^{2+}

Йони	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
K [l/g]	2,321	1,036	1,255	1,134
K [-]	2924,46	698,166	746,55	763,056
D [m^2/s]	$9,78 \cdot 10^{-8}$	$2,33 \cdot 10^{-8}$	$2,50 \cdot 10^{-8}$	$2,55 \cdot 10^{-8}$



Фиг. 28 (43). Експериментални кинетични криви и тяхното описание за различни стойности на Bi за четирикомпонентна системи

5. Хидродинамика на флуидизиран слой

5.1. Характеристики на флуидизиран слой

5.1.1. Определяне на минималната скорост на флуидизация

За намиране на началната скорост на флуидизация, експерименталните данни бяха представени в координати h/h_0 спрямо скоростта u_0 . В следващата Таблица 12 са сравнени експериментално получените и изчислените стойности по 11 уравнения (26а-26к). Стойностите на критерият на Архимед за отделните сорбенти е както следва: 1912,8- смола, 7380- ACas1,6-2mm, 14414- ACas 2-2,5mm и 9375-зеолит(1-1,2mm). При изчисляване на Ar за отделните фракции от активен въглен, като диаметър на частицата е използвана средна стойност.

Таблица 12 (22). Минимална скорост на флуидизация

Уравнения	u_{mf} , m/s		
	Активен въглен	Смола	Зеолит
Експериментални стойности	0.0070** 0.0075***	0.003	0.0075
$Re_{mf} = 25,7 \left(\sqrt{1 + 5,53 \cdot 10^{-5} Ar} - 1 \right)$ 26а (89а)	0.0055 0.0077	0.0021	0.0092
$Re_{mf} = 0.0154 Ar^{0.66} M_v^{0.7}$, $M_v = (\rho_p - \rho) / \rho$ 26б (89б)	0.0023 0.0027	0.00277	0.0025
$Re_{mf} = (24^2 + 0.0546 Ar)^{1/2} - 24$ 26в (89в)	0.008 0.0108	0.0032	0.008
$Re_{mf} = 0.0108 Ar^{0.947}$ 26г (89г)	0.0059 0.0161	0.0089	0.0057
$Re_{mf} = (25.7^2 + 0.0365 Ar)^{1/2} - 25.7$ 26 д (89д)	0.0055 0.00765	0.0021	0.0054
$Re_{mf} = (18.75^2 + 0.03125 Ar)^{1/2} - 18.75$ 26е (89е)	0.006 0.0081	0.0024	0.006
$Re_{mf} = 0.000754 Ar^{0.98}$ 26ж (89ж)	0.0057 0.0088	0.0019	0.0054
$Re_{mf} = 0.0195 Ar^{0.66}$ 26з (89з)	0.0066 0.0082	0.004	0.0074
$Re_{mf} = 0.01065 Ar$ 26и (89и)	0.0098 0.015	0.0032	0.009
$Re_{mf} = (33.7^2 + 0.0408 Ar)^{1/2} - 33.7$ 26й (89й)	0.0046 0.0068	0.00073	0.0042
$Re_{mf} = 0.0052 Ar^{0.777}$ 26к (89к)	0.0055 0.0074	0.0029	0.0058

** фракция 1.6-2mm

*** фракция 2-2.5 mm

Както се вижда от таблицата, стойностите за минималната скорост на флуидизация u_{mf} за активният въглен с фракция 2-2,5mm, получени с у-ие 26а, 26д и 26к са много близки до тези от експеримента. За активен въглен с фракция 1,6-2mm близки стойности се получават с у-ие. 26е и 26з. При смолата много близки се получават с. 26б, 26в, 26и и 26к. За зеолита близки стойности дава само у-ие 26з.

5.1.2. Характеристика на разширяващ се хомогенен слой

Използвано е безразмерното съотношение на скоростта на флуидизация във функция от порьозността, извесно като уравнение на Richardson-Zaki:

$$\frac{u_0}{u_t} = \varepsilon^n \quad 27 \text{ (91)}$$

$\varepsilon = 1 - (1 - \varepsilon_0)h_0 / h$, където $\varepsilon_0 = 0.4$

$$n = \left(4.4 + 18 \frac{d}{D}\right) \text{Re}_t^{-0.1} \quad \text{за } 1 < \text{Re}_t < 500 \quad 27a \text{ (92)}$$

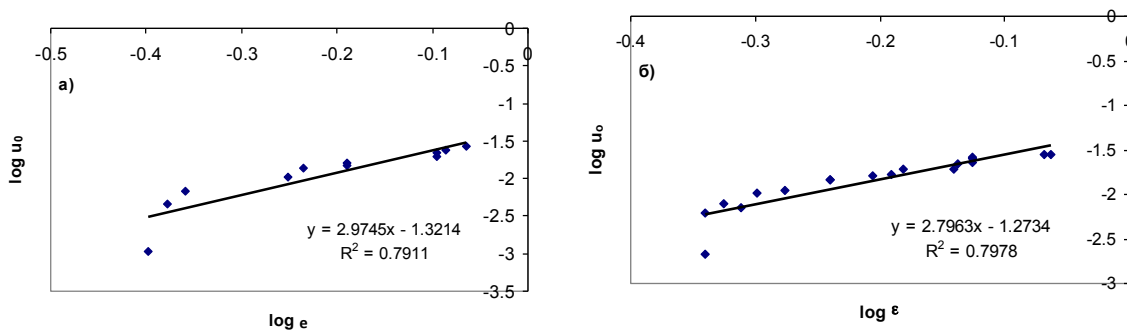
За целта на тази дисертация са проведени няколко експеримента с различните адсорбенти. Измерено е разширението на слоя от адсорбент спрямо скоростта на водата в колоната.

За определяне на експерименталните стойности на n и u_t използвахме линеаризираният вид на у-ие 27:

$$\ln(u_0) = n \ln(\varepsilon) + \ln(u_t) \quad 28 \text{ (94)}$$

и уравнението на Garside и Al Dibouni:

$$n = \frac{5,09 + 0,284 \text{Re}_t^{0,877}}{1 + 0,104 \text{Re}_t^{0,877}} \quad 29 \text{ (93)}$$



Фиг. 29 (47). Логаритмични зависимости на ε от скоростта на флуида:

а) ACas 1,6-2mm, б) ACas 2-2,5mm

Експерименталните резултати са представени като линейна зависимост, чиито наклон дава стойността на n , а отреза u_t . Получените стойности на n и u_t за всички експерименти са представени в Таблица 13. Като пример са дадени резултатите за активен въглен (Фиг. 29)

За получаване на теоретичните стойности на експонента n използвахме предложените зависимости на Richardson-Zaki (у-ие 27а) и Garside и Al Dibouni (у-ие 29). Получените стойности са представени в Таблица 13. Както може да се види резултатите са много близки до експериментално получените.

Таблица 13 (24). Сравнение на експерименталните и изчислените стойности на u_t и n

	Смола (0,65mm)		ACas (76g)		Зеолит (75g, 1-1,2mm)
	110g	160g	1,6-2mm	2-2,5mm	
$n (exp)$	4,64	4,67	2,97	2,79	3,064
$u_t (exp), [m/s]$	0,0244	0,0266	0,0477	0,0533	0,086
$Re_t (exp)$	15,86	17,29	85,88	119,89	94,70
$n (cal)$ (у-ие 27а)	3,34	3,31	2,82	2,73	2,79
$n (cal)$ (у-ие 29)	3,82	3,77	3,11	3,03	3,09

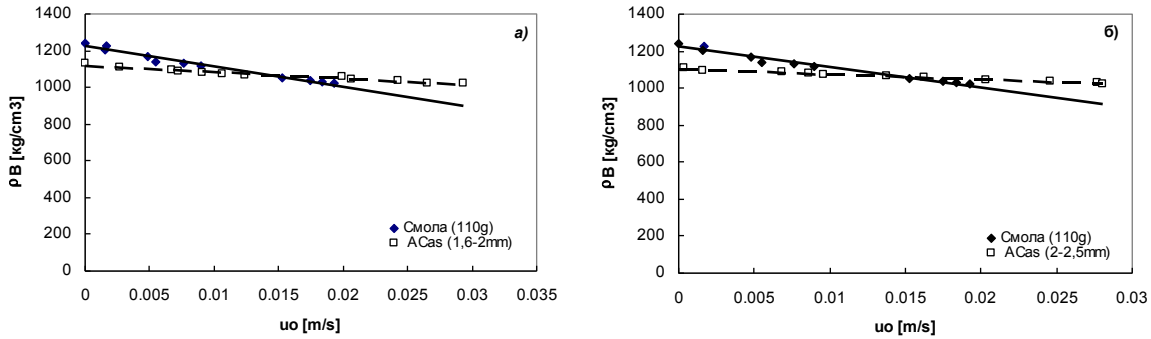
5.2. Флуидизация с две твърди фази

За бинерен слой, състоящ се от частици, които са тежки и малки, или леки и големи е възможно да се получи инверсия на слоевете. Това явление, е изследвано подробно от Moritomi. Инверсия на слоеве се получава, когато те са напълно смесени. Според Epstein и Pruden тенденцията за сегрегация на всеки един компонент в бинерната смес се описва най-добре с общата плътност на монослоя. Тя се изчислява с помощта на следната формула:

$$\rho_{Bi} = \varepsilon_i \rho_f + (1 - \varepsilon_i) \rho_{si} \quad 30 (95)$$

Според Moritomi инверсия при течна флуидизация от два вида частици различни по размер и плътност, е възможно, ако кривите на плътностите на двата слоя се пресекат.

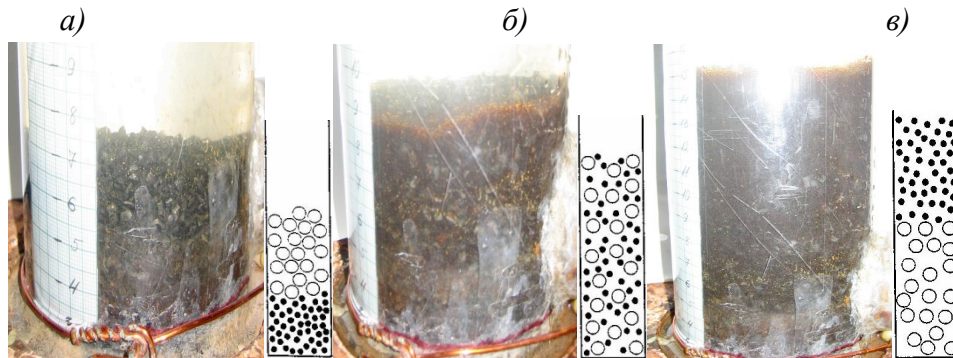
С помощта на уравнение 30 са изчислени общите плътности съответно на активния въглен, смолата и зеолита. Като пример на Фигура 30 а и б са представени плътностите в зависимост от скоростта на водата в колоната за комбинации от смола и активен въглен с различна фракция.



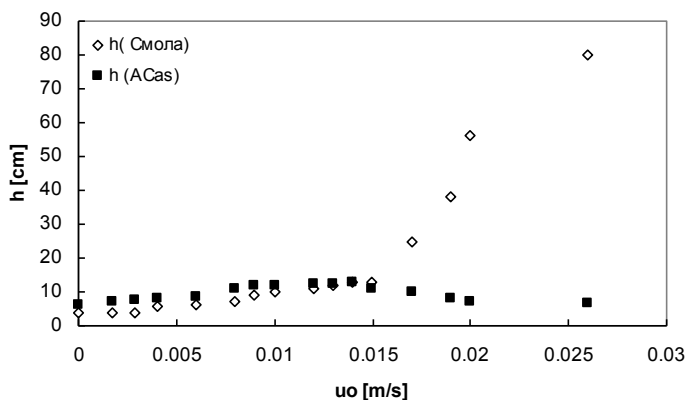
Фиг. 30 (54). Зависимост на плътността на монослой от скоростта на флуида: а) N1, б) N2

На Фигура 30 а, б се вижда, че инверсия на слоевете е възможна при тези комбинации. Отчетените стойности на скоростта на инверсия u_c са представени в Таблица 26.

Инверсията бе наблюдавана при експеримента, илюстриран на Фиг.31. В колоната бяха поставени 110g смола, върху нея 76g активен въглен от кайсиеви черупки с размер $2.0 \div 2.5$ mm при различен дебит, респ. скорост на флуидизация агент. При скорост на водата 0.0017 m/s двата слоя са неподвижни, с повишаването ѝ двата слоя започват да се разширяват без да се смесват. При скорост 0.005 m/s започва смесването им; при 0.015 m/s двата слоя са напълно смесени. От 0.017 m/s нагоре започва да се отдели слой активен въглен в долната част на колоната. При скорост на водата 0.02 m/s слой активен въглен е напълно обособен в долната част на колоната. Над него слой смола кипи интензивно. От графиката на Фиг.32 се вижда, че с увеличаване на скоростта на водата се увеличава височината на отделните слоеве до достигане на точката на инверсия. След тази точка (0.0145 m/s) височината на слоя активен въглен започва да намалява.

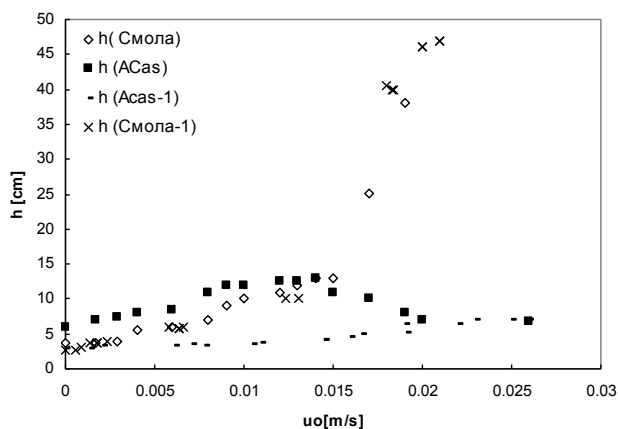


Фиг. 31 (55). Снимки на процеса на смесване на двете фази (активен въглен и смола) за различни скорости: а) $u_0 = 0.004$ m/s, б) $u_0 = 0.015$ m/s, в) $u_0 = 0.020$ m/s



Фиг. 32 (56). Зависимост на височината на бинерен слой от акт. въглен и смола от скоростта на флуида

На следващата Фигура 33 е показано зависимостта на височините на монослоеве активен въглен (h ACas-1) и смола (h Смола-1) заедно с тези при флуидизация на бинерен слой. Както може да се види, височината на слоя от по-тежките частици (смола) нараства по същия начин, както при флуидизация в монослой. Височината на слоя по-леки частици (ACas) след точката на инверсия ($u_c=0,015\text{m/s}$) намалява до стойност близа до измерената при флуидизация само на активен въглен.



Фиг. 33 (57). Зависимост на височината на моно- и бинерен слой от акт. въглен и смола от скоростта на флуида

За предсказване на критичната скорост на инверсия u_c използвахме предложената от Epstein и LeClair формула:

$$u_c = \frac{(1 - \gamma)^n u_{t1} u_{t2}}{[(u_{t1})^{1/n} - \gamma(u_{t2})^{1/n}]^n} \quad 31 \quad (96)$$

където
$$\gamma = \frac{\rho_{s1} - \rho_f}{\rho_{s2} - \rho_f}$$

Съгласно същите автори поръзността на слоя при критичната скорост на инверсия може да се изчисли от:

$$\varepsilon_c = 1 - \left[1 / \left(\frac{x_1}{1 - (u_c / u_{t1})^{1/n_1}} + \frac{1 - x_1}{1 - (u_c / u_{t2})^{1/n_2}} \right) \right] \quad 32 \text{ (97)}$$

Следвайки условията за инверсия ще означим АСas като частица 1, а смолата като частица 2. В следващата таблица (Табл. 14) са представени получените стойности на u_c и ε_c . Тези стойности са сравнени с експериментално отчетените от фиг.30 и фиг. 32.

Таблица 14 (26). Сравнение на получените скорости на инверсия

Комбинации	N1	N2	N3	N4
u_c (exp), [m/s] Фиг. 30	0,014	0,014	0,015	0,015
u_c (exp),[m/s] Фиг.32	-	0,014	-	-
u_c (cal),[m/s] у-ие 31	0,016	0,017	0,020	0,019
ε_c (exp)	-	0,812	-	-
ε_c (cal), у-ие 32	0,865	0,86	0,877	0,873

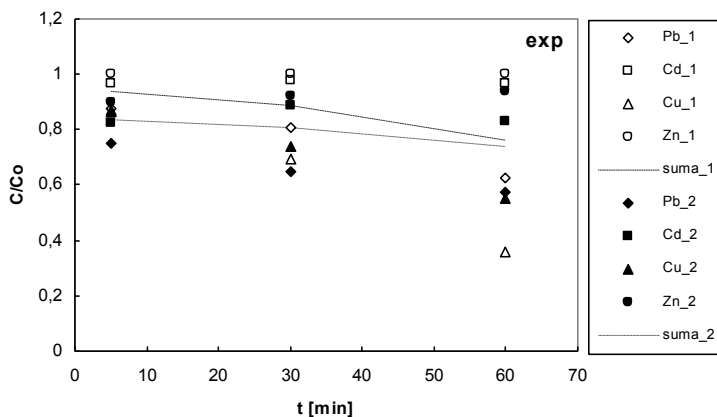
От таблицата се вижда, че получените стойности за критичната скорост на инверсия са от същия порядък, но малко по-високи в сравнение с експерименталните. Това може да се дължи на факта, че стойностите на n за различните частици не са равни, както е допуснато при извеждане на това уравнение (у-ие 95). Това уравнение е използвано и от други автори за предсказване на критичната скорост на инверсия. Те също са получили завишени стойности на u_c в сравнение с тези, получени по експериментален път.

От резултатите на този експеримент може да се направи извода, че системата активен въглен – смола има добри флуидизационни свойства и е подходяща за изследване на масообмен в бинарен флуидизиран слой. Приложение на два сорбента с различни адсорбционни отнасяния може да бъде много полезно при третиране на сложни многокомпонентни системи.

6. Масообмен във флуидизиран слой

6.1. Масообмен във флуидизиран слой с един сорбент

На Фигура 34 са представени експерименталните резултати за измерените в течната фаза концентрации във времето. Използвани са безразмерни концентрации C/C_0 , отнесени спрямо началните концентрации в разтвора.



Фиг. 34 (58). Експериментални резултати от масообна във флуидизиран слой.

Два експеримента бяха проведени при еднакви условия, означени съответно с _1 и _2. Сумарните концентрации за четирикомпонентната система са показани в пунктир. С цел проверка на получените до тук равновесни и кинетични данни бе направен опит да се опише адсорбцията във флуидизиран слой с помощта на математичен модел. Сравнението е направено по отношение на четирикомпонентната система като цяло, т.е. използван е модел за еднокомпонентна адсорбция във флуидизиран слой като първи етап на моделиране на процеса. Основание за това дават близките стойности за получените кинетични и равновесни параметри. Условията на експеримента са много близки до тези при изследване на кинетиката.

6.1.1. Приложение на математичния модел за масопренос във флуидизиран слой

Използван е модел с осреднена концентрация в твърдата фаза и движеща сила на процеса, изразена чрез разликата между текущата и равновесната концентрация в течната фаза.

Балансовото уравнение за слоя има вида

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{3k_f}{R_p} (C - C_p|_{R_p}) = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{u_i}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z}, \quad 33 \quad (98)$$

Балансовото уравнение за частицата е:

$$\left(\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C_s}{\partial C_p} \right) \frac{\partial C_p}{\partial t} = \varepsilon_p D_{p,app} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad 34 \quad (99)$$

С начални $C(0, z) = C_p(0, r, z) = C_s(0, r, z) = 0$ и гранични условия:

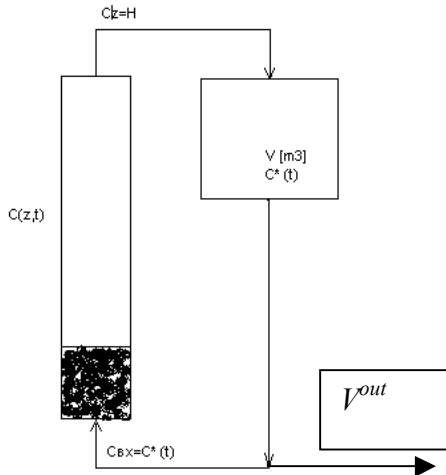
- за слоя е използвано условие от трети род на вход в колоната, отчитащо надлъжното смесване и конвентивния поток:

$$\frac{u_i}{\varepsilon} C|_0 - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{u_i}{\varepsilon} C_0 \text{ и } \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=h} = 0 \quad 35 \quad (100)$$

- за частиците адсорбент:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \text{ и } \varepsilon_p D_{p,app} \frac{\partial C_p}{\partial r_p} \Big|_{R_p} = k_f \left(C - C_p \Big|_{R_p} \right) \quad 36 \text{ (101)}$$

Моделът описва следната ситуация в рецикъл, Фигура 35. Наличието на загуби от течове в системата е отчетен чрез допълнителен поток с постоянен дебит V^{out} , определен експериментално.



Фиг. 35 (59). Схема на процеса в рецикъл

6.1.2. Определяне на коефициента на аксиална дисперсия

За определяне на коефициента на аксиална дисперсия за флуидизиран слой е използвано уравнението на Chung and Wen.

$$\frac{D_{ax} \rho}{u} \left(\frac{Re_{mf}}{Re} \right) = \frac{Re}{0.2 + 0.011 Re^{0.48}} \quad 37 \text{ (104)}$$

Условията на експеримента и получените стойности на коефициента на аксиална дисперсия са представени в Таблица 15.

Таблица 15 (28). Условия на експеримента

	$d, [m]$	$h, [m]$	$\varepsilon, [-]$	$u_0, [m/s]$	Re	Re_{mf}	$D_{ax} [m^2/s]$
ACas	0,0018	0.06	0,66	0,015	27	9,88	0,0044

6.1.3. Определяне коефициента на масопренос

За определяне коефициента на масопренос е използвано уравнението предложено от Rowe:

$$Sh = \frac{2 \frac{\xi}{\varepsilon} + \frac{2 \xi^2 (1 - \varepsilon)^{1/3}}{\left(1 - (1 - \varepsilon)^{1/3}\right)^2 \varepsilon^2} \tanh(\xi / \varepsilon)}{\frac{\xi}{\varepsilon (1 - (1 - \varepsilon)^{1/3})} - \tanh(\xi / \varepsilon)} \quad (0.001 < Re < 10000) \quad 38 \text{ (105)}$$

където

$$\xi = 0.35 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \left(\frac{1}{(1-\varepsilon)^{1/3}} - 1 \right) \quad 39 \quad (106)$$

Коефициентът на външен масообмен се определя съответно като:

$$k_f = \frac{ShD_m}{d_p} \quad 40 \quad (107)$$

където D_m е молекулярната дифузия на металните йони във воден разтвор.

По литературни данни тази стойност за различните йони е: Pb^{2+} $9.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, Cd^{2+} $6.52\text{-}7.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, Cu^{2+} $6.47\text{-}7.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, Zn^{2+} $6.37\text{-}7.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Те са еднакви за медните, цинковите и камиевите йони и малко по-високи за оловните.

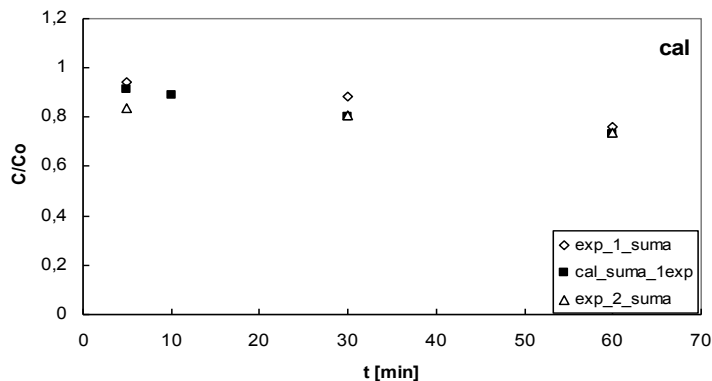
В следващата Таблица 16 са показани стойностите на Sh , Sc , Re заедно с изчислените коефициенти на външен масообмен k_f .

Таблица 16 (29). Стойности на Sh , Sc , Re и k_f за всички йони

Йон	Sc	Sh	Re	k_f [cm/s]
Pb^{2+}	1052,63	52,67	27	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Cd^{2+}	1533,7	59,37	27	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Cu^{2+}	1545,6	59,52	27	$2,16 \cdot 10^{-3}$
Zn^{2+}	1569,86	59,82	27	$2,1 \cdot 10^{-3}$

Порядъкът на този коефициент е 10^{-3} cm/s , което, заедно с изчислените преди за активен въглен коефициенти на вътрешна дифузия от порядъка на $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ и определящ размер на частиците активен въглен $R = \frac{d_p}{2} = 0.09 \text{ cm}$ дава стойности на $Bi \gg 100$, т.е. във вътрешнодифузионната област.

На Фигура 36 са представени експерименталните измерени концентрации от двата експеримента заедно с получените с численото решение на модела резултати по отношение на сумарната концентрация на йони в разтвора.



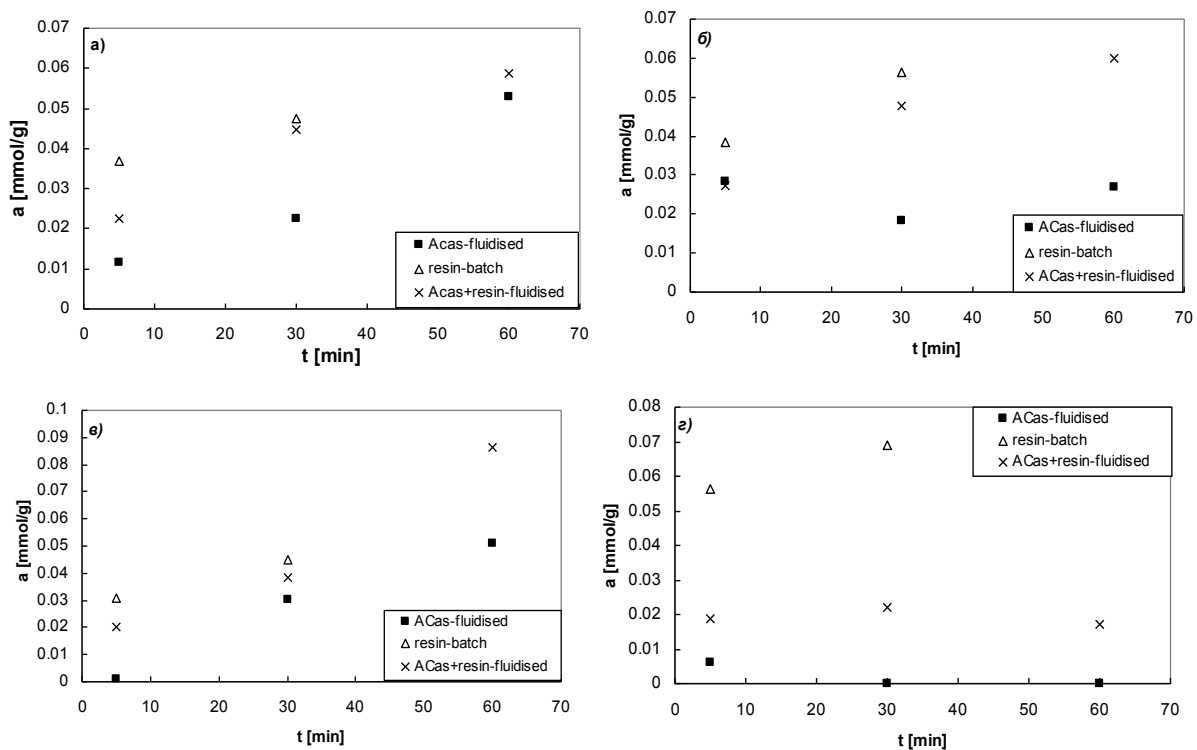
Фиг. 36 (60). Сравнение на експерименталните данни с изчислените

Съответствието е много добро, което потвърждава коректността на получените от равновесието и кинетиката резултати.

6.2. Масообмен във флуидизиран слой с два сорбент

Изследвания във флуидизиран слой с две активни фази до момента не са известни. Проведохме два последователни експеримента с бинарен слой адсорбент (ACas и смола).

При този експеримент в колоната бяха поставени 76g активен въглен от кайсиеви черупки с фракция $1.6 \div 2\text{mm}$ и 110g йонообменна смола. Тук също активният въглен беше предварително омокрен с дестилирана вода. Количеството на разтвора и концентрацията му е същата, както е описано по-горе за адсорбция във флуидизиран слой от активен въглен. На Фигура 37 са сравнени експерименталните резултати във флуидизиран слой при напълно смесени две твърди фази по отношение на различните йони. Представени са данни за флуидизация с една, две твърди фази, както и концентрациите, измерени при изследване на кинетиката на смолата при приблизително същите условия.



Фиг. 37 (б1). Сравнение на експерименталните резултати от съд с разбъркване с тези във флуидизиран слой: а) Pb, б) Cd, в) Cu, г) Zn

Както се вижда от фигурата, резултатите с две твърди фази са по-високи в сравнение с очакваните на база единствено на съотношението на двете фази и техните капацитети. Те в повечето случаи са близки до получените в съд с разбъркване със смола. Като се има предвид разликата в адсорбционните капацитети на двата сорбента (значително по-ниски за активния въглен) резултатите показват водещата роля на смолата при бинарната адсорбция заедно с вероятно по-добри условия на смесване при две твърди фази (подобно на наблюдаваното от Yang и Renken).

VI. ИЗВОДИ

Основните изводи от проведените експериментални изследвания могат да бъдат обобщени по следния начин:

1. Изводи от адсорбционните изследвания:

- Най-добри адсорбционни свойства показват йонообменната смола *AMBERJET 1200Na*, следвана от *Na*-форма на клиноптилолита и активния въглен от кайсиеви черупки.
- Еднокомпонентното равновесие за активен въглен и клиноптилолит може да се опише с уравнение от типа на Лангмюр. За описание на многокомпонентното равновесие е използвана модифицирана форма на Лангмюр.
- Едно- и четирikomпонентното равновесие за *AMBER JET 1200Na* е описано като линейни зависимости в ниския концентрационен диапазон (до 2mmol/l).
- За определяне на кинетичните характеристики на процеса за активен въглен е използвано аналитично решение на LDF модела и методът на статистическите моменти, моделът на Бойд и моделът на Вебер и Морис. Получените резултати говорят за преобладаващо вътрешно-дифузионно съпротивление. Стойностите на получените коефициенти на вътрешна дифузия са от порядък $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.
- За определяне на кинетичните характеристики на процеса при смолата е използван модел, отчитащ дифузия и адсорбция във вътрешността на порьозна частица, както и външен масообмен през граничен слой около нея в съд с ограничен обем. Получените резултати говорят за преобладаващо вътрешно-дифузионно съпротивление. Стойностите на получените коефициенти на вътрешна дифузия са от порядък $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

2. Изводи от хидродинамичните експерименти

- Сравнение на изчислената минималната скорост на флуидизация за всички адсорбенти е извършено по 11 предложени в литературата формули. Получените стойности са близки до експерименталните (ACas-0.007m/s, Смола-0.003m/s, Зеолит-0.0075m/s). Най-близки стойности за ACas са получени с у-ие 26а, 26д и 26к, за смолата- у-ие 26и и 26к, за зеолит- у-ие 26з.
- За характеризирание на разширяващ се хомогенен слой е използвано уравнението на Richardson-Zaki и Garside-Al Dibouni. Получените стойности са много близки до експерименталните.
- Използваното от нас уравнение на Epstein – LeClair за предсказване на критичната скорост на инверсия даде стойности, близки до експерименталните (0.015m/s).

3. Изводи от масообмена във флуидизиран слой

- При моделиране на процеса в колона са използвани предсказаните от многокомпонентното равновесие стойности, респективно сумарната равновесна концентрация и ефективният коефициент на дифузия за системата като цяло.

- Получените коефициенти на външен масообмен при флуидизация само на активен въглен са от порядъка на 10^{-3} cm/s, което заедно с коефициента на вътрешна дифузия дава $Bi > 100$, т.е. процесът е във вътрешно дифузионна област.
- Съответствието между експериментално измерените концентрации и получените с численото решение на модела резултати са близки, което потвърждава коректността на получените от равновесието и кинетиката резултати.
- Експерименталните данни при флуидизация с два сорбента са близки до получените в съд с разбъркване за смолата. Тези резултати показват водещата роля на смолата при бинарната адсорбция заедно с вероятно по-добрите условия на смесване при две твърди фази (подобно на наблюдаваното от Yang и Renken).
Приложението на два сорбента с различни адсорбционни отнасяния може да бъде много полезно при третиране на сложни многокомпонентни системи.

СПИЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ И ДОКЛАДИТЕ

ПУБЛИКАЦИИ

1. I. Tsibranska, **E. Kostadinova**, Recherche de la complexite minimale utile pour un modele d'adsorption, *J. of UCTM*, 37, 5, (2002), 169-180
2. **E. Hristova**, I. Tsibranska, Multi-component adsorption of heavy metal ions by ion exchange resin AMBER JET 1200Na. Equilibrium and kinetics, *J. of UCTM*, 40, 1, (2005),
3. **E. Hristova**, I. Tsibranska, Adsorption of Pb ions with different sorbents and their behaviour in liquid fluidization, *Bulg. Chem. Commun.*, 37, 3, (2005), 185-191
4. **E. Hristova**, I. Tsibranska, Single- and multi-component adsorption of Pb ions onto activated carbon from apricot stones in fluidized bed, *Bulg. Chem. Commun.*, 39, 1, (2007), 26-31
5. I. Tsibranska, **E. Hristova**, Modelling of heavy metal adsorption into activated carbon from apricot stones in fluidized bed, *Chem. Eng. Process.: Process Intensification*, 49, (2010) 1122–1127, Impact factor: **1.742**
6. I. Tsibranska, **E. Hristova**, Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals into activated carbon from apricot stones, *Bulg. Chem. Commun.*, 43, 2, (2011), (in press), Impact factor: **0.156**
7. I. Tsibranska, **E. Hristova**, Use of activated carbons from apricot stones for heavy metals removal, *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.* (in press), Impact factor: **0.204**

ПОСТЕРИ И ДОКЛАДИ

1. **E. Hristova**, I. Tsibranska, Adsorption of Pb ions with different sorbents (ion exchange resin AMBER JET 1200Na, activated carbon from apricot shells and zeolite clinoptilolite) and their behaviour in liquid fluidization, *II-ра Научна постерна сесия за студенти, докторанти, млади преподаватели и учени*, София, Май, 2005, постер.

2. **Е. Христова**, И. Цибранска, „Сравнително изследване на равновесните характеристики на различни сорбенти при извличане на йони на тежки метали от водни разтвори”, *Научна конференция с международно участие 60 години катедра „Неорганична химия”*, ХТМУ, София, 11 ноември 2005, доклад.
3. **Е. Hristova**, I. Tsibranska, Single- and multi-component adsorption of Pb ions onto activated carbon from apricot stones in fluidized bed, *III-та Научна постерна сесия за студенти, докторанти, млади преподаватели и учени*, София, Май, 2006, постер.
4. **Е. Hristova**, I. Tsibranska, Heavy metal adsorption in fluidized bed experimental and modeling, *Seventh National Conference on Chemistry*, Sofia, 26-29 May 2011, доклад.

ЦИТАТИ

1. M. Kostova, E. Ivanova, G. Stefanov, B. Koumanova, Sorption of lead on natural clinoptilolite. Part I. Comparison of mass transfer rates from batch and fixed bed experiments, *J. of UCTM*, 45, 2 (2010), 169-182