

ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

бул. Кл. Охридски No 8, София -1756

РЕЗЮМЕТА НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ

на научните трудове и докладите на

доц. д-р инж. Ирен Хернани Цибранска-Цветкова

Основните резултати и научни приноси в представените публикации са в следните направления:

I. МАТЕМАТИЧНО МОДЕЛИРАНЕ НА МАСООБМЕНА ФЛУИД-ТВЪРДО

Формулирани са и са решени различни по сложност дифузионни модели, които са тествани с реални данни в приложение към поредица от практически задачи.

- 1.1.** Адсорбция с химична реакция в съд с разбъркване и в колона с неподвижен слой. Моделът е числено изследван и експериментално проверен (A.Kostova, Tsibranska, Bart, *Solv. Extr. & Ion Exch.*, 2007a и 2007b) при адсорбция на аминокиселината L-фенилаланин (L-Phe) от воден разтвор върху импрегнирани с разтворител трикаприлилметиламониев хлорид (ТСМАС) частици йонообменна смола XAD. Механизмът на масообмен е моделиран в следните варианти:

А) повърхностна дифузия и/или реакция;

Б) дифузия в порите, запълнени с йонообменник и/или химична реакция.

Решени са числено три модела: а) едновременна дифузия в течността в порите и в адсорбционния йонообменен слой на стените им при мигновена реакция; б) обратима реакция между аминокиселината и имобилизирания слой течен анионообменник; в) химична реакция и дифузия, при които изменението на концентрацията на повърхността на частичката се контролира едновременно от повърхностната дифузия и от скоростта на реакцията.

Показано е, че при един уточняван параметър всеки от моделите е способен да опише удовлетворително опитните криви. Разгледан е въпросът при какви стойности на съответния параметър този модел е конкурентен с останалите при описание на даден набор от експериментални данни. Различията

в хода на изчислените криви се дължат изцяло на различните хипотези, заложили в съответните модели. Резултатите показват, че дифузионният модел е най-близо до наблюдаваните от опита резултати. По-доброто съответствие на дифузионния модел с променлив коефициент се илюстрира особено добре в началния участък на кривата.

Резултатите от това изследване доказват, че дифузионният модел с включен в него променлив коефициент на дифузия е достатъчно гъвкав, за да опише усложнени ситуации на масообмен флуид-твърдо.

Използването на уточняван параметър във всеки един от разгледаните модели, особено в този с променлив коефициент на дифузия, изисква допълнителна проверка с независим експеримент. Като такъв е използван експеримент в неподвижен слой адсорбент. Определените от кинетиката в единично зърно параметри са използвани за предсказване на експерименталните изходни криви в колона с неподвижен слой. Първият проблем, с който този подход се сблъсква, са много различните характерни времена при двата експеримента поради голямата разлика в дифузионното време и времепребиваването в колоната. Установено е, че слой реагира на началния стръмен участък на кинетичните криви и сравнението по различните модели следва да провери дали наистина определените скоростни коефициенти в този начален участък ще успят да опишат проскочните криви в колоната.

В заключение резултатите показват, че:

- йонообменът в тази усложнена трикомпонентна система може успешно да се моделира въз основа на дифузионен модел;

Проверката с различен тип експеримент, какъвто е адсорбцията в неподвижен слой, изяви допълнителни проблеми, чието обяснение е свързано с анализа на членовете в цялата система уравнения, описваща съответния модел.

- отговорът на въпроса дали определените от кинетиката скоростни коефициенти са приложими към колона с неподвижен слой е положителен;

- резултатите в колоната с неподвижен слой позволяват да се направи ясно разграничаване между моделите.

1.2. Сублимация в колона с неподвижен слой. Моделът е приложен към примера с отлагане на метални оксиди от пари на техни карбонили (конкретно $W(CO)_6$.) в CVD реактор (Peev, Tsibranska, *Bulg. Chem. Commun.*, 2004, Peev, Tsibranska, *Physics Procedia*

2013). В хода на процеса сублимация в предхождащата реактора колона с прекурсор, слой се свива и се появява полидисперсност на частиците по височина на колоната; това води до промяна на повърхността за масообмен и коефициента на масопредаване, както и на всички параметри на модела, свързани с височината на слоя и размера на частиците.

Показани са възможностите на модела за поддържане на постоянна концентрация на вход в CVD реактора чрез:

- (i) използване на достатъчна начална височина на слоя, за да се достигне насищане на газа-носител през цялото време на експеримента (времето за отлагане в реактора);
- (ii) компенсиране намалението на концентрацията чрез стъпаловидно повишаване на температурата на газа-носител при запазване на постоянен дебит на последния;

Това е най-подходящия начин за постигане на постоянна концентрация на вход в CVD реактора. Изчисленият чрез модела профил на изменение на температурата във времето може да се използва за целите на контрола на условията в колоната.

- (iii) стъпаловидно повишаване във времето на обемния дебит на газа носител за сметка на потока байпасиращ колоната;
- (iv) Приложение към отлагане на многокомпонентни слоеве - системи с няколко различни прекурсора.

Най-добрият подход в този случай е да се използват отделни колони с неподвижен слой за всеки прекурсор, което би позволило да се поддържат постоянни концентрации на изход от тях, а съотношението между компонентите да се изменя в широки граници, променяйки дебита на газа-носител в съответната колона по начина, предсказан от модела.

- 1.3. Двумерни дифузионни задачи, придружени от свиване/разширение на частиците. Моделът е поставен и решен в приложение към говежди серумен албумин (BSA), който е често използвано моделно вещество за изследване на контролираното подаване на лекарствени средства, включени в хидрогелни частици. В случая е изследван масообменът в частици хидрогел поли(N-изопропилакриламид), който е чувствителен към промяна в температурата

(Naddaf, Tsibranska, Bart, *Chemical Engineering and Processing* 2010; *Defect and Diffusion Forum by Trans Tech. Publications* 2009).

Резултатите от моделиране на кинетиката на свиване и масообмена в хидрогелните частици позволяват да се заключи, че:

1. Моделът на Танака може да се използва успешно за описание на кинетката на свиване на хидрогела при температури около LCST. Търсенето на най-добро съвпадение между изчислените и наблюдаваните криви на свиване определя коефициента на колективна дифузия ($3.0 \times 10^{-10} m^2 / s$).

2. Този модел може успешно да се съчетае с двумерния модел на дифузия в частицата за симулиране кинетката на освобождаване на BSA. Моделът на Танака се поставя в граничното условие като по този начин позволява промяната на размера на частиците да се определи с единна функция и да се намали броят на уточняваните параметри в модела.

3. Двумерният модел дава добро описание на кинетиката в целия изследван диапазон от времена при стойност на ефективния коефициент на вътрешна дифузия $1.67 \times 10^{-11} m / s^2$.

4. Влиянието на повишаването на температурата върху коефициента на дифузия се компенсира от нарастващото дифузионно съпротивление в хидрогела вследствие на свиване, при което образуваната по-плътна структура на полимерната решетка затруднява дифузията.

5. При температури под LCST, когато свиването е слабо изразено, двумерният модел с постоянен коефициент на дифузия описва задоволително експерименталните кинетични криви.

6. При температури около LCST, където е налице значима деформация на частицата, по-добър резултат (особено в началната част на кинетичната крива) се постига при използване на променлив коефициент на дифузия. Тъй като експериментите не показват чувствителност на дифузионния процес към концентрацията на BSA, е търсена функция, свързваща коефициента на дифузия със степента на свиване на хидрогела: $(D_{eff} / D_{eff0}) \propto (V / V_0)$. Като първо приближение коефициентът на дифузия е изчисляван във всеки момент от време като $D_{eff} = D_{eff0} \frac{V}{V_0}$, където явният вид на функцията $\frac{V}{V_0} = f(t)$ е определен от експериментални данни по следните начини:

- чрез пряка статистическа обработка на изменението на обема на цилиндричната частица хидрогел във времето;

- чрез изчисляване на обема за еквивалентна сфера, чието изменение се описва с модела на Танака.

Двете обработки се базират на една и съща първоначална информация – измерена височина и диаметър на частицата във времето, т.е. $R(t)$ и $Z(t)$. Първият подход позволява най-голяма точност при описание на функцията (полиномиално) в различните нейни участъци, но предполага повече на брой и свързани с конкретни условия параметри. Вторият подход има предимството да използва унифициран модел и по-малък брой параметри.

7. По-нататъшното детайлизиране на модела е възможно при наличие на допълнителна експериментална информация за структурата и размера на порите на полимерната матрица, която да позволи да се изследва зависимостта на коефициента на дифузия от свойствата на структурата на хидрогела.

- 1.4.** Сравнение на различни кинетични модели в приложение към адсорбция в съд с разбъркване. Сравнението е направено за случая на адсорбция на йони на тежки метали - Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (Tsibranska, Kostadinova, *J. of UCTM*, 2002; Kostova, Tsibranska, Nenov, *J. of UCTM*, 2003; Tsibranska, Hristova, *Bulg. Chem. Commun*, 2011).

Изследвани са 5 модела с различна сложност по отношение на броя на дифузионните механизми (дифузия в порите, повърхностна/твърдотелна дифузия), структурата на адсорбента (моно-, бипорьозен) и променливостта на параметрите на модела (коефициент на дифузия, порьозност). Сравнена е чувствителността на изследваните модели по отношение на:

- дифузионното съпротивление (чрез вариране на размера на частиците);
- равновесната зависимост (при различни начални концентрации, т.е. различни равновесни концентрации и различна нелинейност на изотермата).

Изследвани са модели с променлив коефициент на дифузия като възможност за описание на усложнени порьозни структури. Този подход спомага за формално по-доброто описание на кинетичните криви при усложнена вътрешна структура. Типичен случай са частиците с променлива вътрешна порьозност, каквито могат да се видят при много дифузионни задачи с растителни материали (Assenov, Leventieva, Tsibranska, *Hung. J. Ind. Chem.*, 2000; Tsibranska, *Докл. БАН*, 2000; Assenov, Leventieva, Tsibranska, *Докл. БАН*, 2000).

- 1.5.** Равновесие и кинетика на едно- и четири компонентна адсорбция на Pb^{2+} ,

Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} с различни сорбенти – активен въглен от кайсиеви черупки, йонообменна смола, природен зеолит (клиноптилолит), (Hristova, **Tsibranska**, *J.of UCTM* 2005; Hristova, **Tsibranska**, *Bulg.Chem.Comm.*, 2005; **Tsibranska**, Hristova, *Bulg.Chem.Comm.*, 2011; **Tsibranska**, Hristova, *Dokl.BAN*, 2011).

Многокомпонентното равновесие е описано с модифицирана форма на изотермата на Лангмюр, използвайки параметрите на еднокомпонентните равновесия. Направено е сравнително изследване на кинетката с различни кинетични модели. Изчислените сумарни дифузионни коефициенти с модела на Morris и Weber в 4-компонентните разтвори описват експеримента с най-висок коефициент на корелация; те са близки по стойност до получените в еднокомпонентни системи при същата обща начална концентрация на йони.

- 1.6. Адсорбция в колона с флуидизиран слой на йони на тежки метали върху активен въглен от кайсиеви черупки (Hristova, **Tsibranska**, *Bulg.Chem.Comm.* 2005; Hristova, **Tsibranska**, *Bulg.Chem.Comm.*, 2007, **Tsibranska**, Hristova, *Chemical Engineering and Processing*, 2010).

С помощта на математичен модел е симулиран процесът на масообмен в колона с флуидизиран слой с рециркулация и са предсказани успешно експерименталните резултати. Поради влиянието на рециркулационния поток моделът, отчитащ надлъжно смесване в течната фаза, предсказва сравними резултати с този, допускащ пълно смесване в колоната. Наблюдават се малки надлъжни градиенти по слоя, които намаляват с времето и с намаляване на височината на слоя. Наблюденията се потвърждават от експерименталните резултати при адсорбция в колона с флуидизиран слой с рециркулация и в съд с разбъркване.

- 1.7. Биопроцеси с имобилизирани клетки. Моделирана е кинетиката на клетъчен растеж (**I. Tsibranska**, Yotova L., M. Krysteva, *Bioprocess Systems'99*, Yotova, Tsibranska, Lalov, Karsheva, Krysteva, Kinetic, *Hung.J.Ind.Chem.*, 2002), разграждането/биосорбцията на токсични компоненти от водни разтвори (Tsibranska, Yotova, Markx, Tileva, *J.of UCTM*, 2002; Georgieva, Barbutova, **Tzibranska**, Tileva, Yotova, *BioProcessSystems'03*, 2003, Marinkova, Tsibranska, Yotova, Georgieva, *Bioautomation*, 2007; Yotova. Tzibranska, Tileva, Markx, Georgieva, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2009).

Успешно са моделирани кинетичните криви при различен тип инхибиране и са определени кинетичните коефициенти на модела (Yotova. Tzibranska, Tileva, Markx, Georgieva, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2009), D.Danalev, D.Marinkova,

R.Raykova, L.Yotova, **I.Tsibranska**, K.Savov, G.Obretenova, *International Journal of Peptide Research and Therapeutics*, Springer, 2013, Danalev, 2013).

1.8. Екстракционни процеси твърдо-течно с полидисперсен характер на суровината, променлив във времето размер на частиците и променлив коефициент на дифузия. Моделите са тествани върху експериментални данни от екстракция на полифеноли и флавоноиди от природни суровини - мурсалски чай, прополис (**Tsibranska**, Tylkowski, Kochanov, Alipieva, *Food and Bioproduct Processing* 2011; **Tsibranska**, Peev, Tylkowski, Giamberini, *Bulg. Chem. Commun*, 2012). Основните изводи са:

1. Отчитането на полидисперсността на материала води до адекватно описание на кинетичната крива, тъй като отчита реално разпределението на дифузионните времена за отделните класове частици. При определяне на коефициента на дифузия (при постоянен среден размер и при разпределение на частиците по размер) като критерий използвахме:

а) Разликата между кинетичните криви с постоянен и променлив коефициент да е по-голяма от грешката на експеримента;

б) Изчислената крива да описва кинетиката в целия диапазон от времена;

в) Равновесната стойност (за практически цели 90% от максималната) да се предсказва със задоволителна точност, т.е. моделът да изчислява възможно най-точно времето на контакт.

2. Неотчитането на разпределението на частиците по размер води до определяне на различна стойност за коефициента на дифузия. По-стръмният характер в началото и по-разлетият ход в края на кинетичната крива може да се опише формално добре с нарастващ тип функция $D_e(C)$ като уточняем параметър, тъй като реално физически в случая такава зависимост няма.

3. Използването на опростени модели като тези на Morris и Weber, или на Boyd, не е подходящо, дори формално да описват добре експерименталните данни, защото те влагат различен физически смисъл в стръмния начален ход на кинетичната крива (друг механизъм, напр. външен масообмен).

II. Моделиране на масообмен (абсорбция/десорбция) в тънък

филм (безвъздушен) на ненютонов флуид върху въртящ се диск

(**Tsibranska**, Nikolova, Peshev, Peev, *Food Science, Engineering and Technology* 2007; **Tsibranska**, Peshev, Peev, Nikolova, *Chemical Engineering and Processing*, 2009).

II.1. Формулиран е математичен модел, отчитащ конвективния масообмен в радиална посока и дифузионния пренос в аксиална за степенен флуид. Показано е, че едновременното повишаване на скоростта на въртене на диска и намалението на реологичния индекс на течността имат синергичен ефект върху нарастването на коефициента на масообмен. Поради него могат да се достигнат високи степени на десорбция при умерени обороти на въртене на диска, въпреки високата консистентност на течността. При известни реологични коефициенти на течността и избрана степен на абсорбция, могат да бъдат определени необходимите обороти на диска. Числените резултати са сравнени с експерименти по десорбция на кислород от водни разтвори на Xanthan и полиакриламид.

III. НАНОФИЛТРУВАНЕ С УСТОЙЧИВИ НА ОРГАНИЧНИ РАЗТВОРИТЕЛИ МЕМБРАНИ

Експериментално е изследван процесът нанофилтруване с устойчиви на органични разтворители мембрани, което е ново направление в мембранното разделяне, активно разработвано в последните години. Изследвани са наномембрани със задържаща способност в диапазон 200 до 900Da (полиимидни от типа Starmem и Duramem). Постиженията са в областта на:

III.1. Концентриране/фракционироване на биоактивни растителни екстракти за фармацевтични приложения и регенериране на разтворителя;

Изследваните екстракти от различни природни суровини (Мурсалски чай, тютюневи отпадъци, прополис), съдържат биологично-активни вещества от групата на полифенолите и флавоноидите. Определен е потокът пермеат във функция от налягането, концентрацията на захранването и типа на мембраната, както и антиоксидантната активност като функция на съдържанието на полифеноли и флавоноиди (Tylkowski, Kochanov, **Tsibranska**, Seikova, Peev, *Nanoscience & Nanotechnology*, 2010, Saykova, **Tsibranska**, Tylkowski, Peev, *Food Science, Engineering and Technology*, 2010; Tylkowski, **Tsibranska**, Kochanov, Giamberini, Peev, *Food and Bioproduct Processing*, 2011, **Tsibranska**, Tylkowski, *Food and Bioproduct Processing* 2012). Характеризирано е поведението на мембраните от гледна точка на формиране на утайка върху повърхността, запушване на мембраната, евентуално необратимо взаимодействие с компонентите на екстракта или компримиране вследствие на приложеното налягане. Тези изследвания показват кои системи са

подходящи за концентриране чрез нанофилтруване (респ. за фракциониране чрез каскада от мембрани с различен размер на порите) и границите на приложение на последното в посока към мащабиране на процеса. Сравнени са два режима на филтруване – в нормален и тангенциален спрямо повърхността на мембраната поток (Tsibranska, Tylkowski, *Food and Bioproduct Processing* 2012) - по отношение на изменението във времето на пермеатния поток и задържането на мембраната и са показани условията за поддържане на постоянен поток – въпрос от решаващо значение за промишленото приложение на процеса.

III.2. Интегриране на процеса екстракция твърдо-течно с нанофилтруване като нискоенергийна алтернатива на енергоемки схеми с изпаряване, прилагайки ново поколение наномембрани, устойчиви на органични разтворители, за концентриране и сепариране на ценни биологично-активни вещества от техни разтвори (**Tsibranska**, Seikova, Kochanov, Kancheva, Peev, *Nanoscience&Nanostructured Materials Application and Innovation Transfer*, 2009; Peev, Saykova, **Tsibranska**, Tylkowski, *ERGI*, 2010; **Tsibranska**, Tylkowski, Peev, J. *Membrane Sci. Technology*, 2011, **Tsibranska**, Tylkowski, *Integrated Membrane Operations in the Food Production*”, De Gruyter, 2013) и възможностите за повишаване на селективността на нанофилтруването чрез включване на други методи за разделяне (**Tsibranska**, Saykova, *J.of UCTM*, 2013).