

7.3. Резюмета на основните резултати

1. **Emilia P. Ivanova**, Miryana A. Kostova, Bogdana K. Koumanova, *Kinetics of water and alcohol vapors adsorption on natural zeolite*, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, (2010), 5, 6, 869-881.

Резюме: Алкохолите имат висока летливост, и за тяхното извличане от ниско концентрирани паро-газови смеси са необходими методи за прецизно селективно разделяне. В тази работа е изследвана кинетиката на адсорбция на пари на вода, метанол и бутанол с природен зеолит – клиноптилолит. Експериментите са проведени в лабораторни условия при стайна температура и постоянно налягане на наситените пари. За да се определят масопреносните и дифузионните коефициенти на адсорбираните компоненти в частиците адсорбент са анализирани експерименталните кинетични криви, използвайки два прости модела – модел на линейна движеща сила (LDFM) и дифузионния модел. Равновесните и кинетични параметри могат също да бъдат определени чрез експерименталните стойности на статистическите моменти на кинетичните криви. И двата типа параметри са определени от това изследване. Установено е, че при експерименталните условия общите скорости на адсорбция за парите на водата и етанола са приблизително еднакви. Дифузията на парите на бутанола е по-бавна в частиците адсорбент, както и в минералните кристалчета, където интракристалното масопреносно съпротивление има определяща роля, евентуално поради големия кинетичен размер на молекулата. Резултатите, предсказани по модела на линейна движеща сила показват много добро съвпадение с експерименталните данни за всички адсорбтивни и размери на частиците. Този модел може да бъде използван за приемлива и бърза интерпретация на кинетичните криви на адсорбция, дори при нелинейно равновесие.

2. **Ivanova E.**, Karsheva M., Kostova M., *Adsorption kinetics of H_2S with natural zeolites*, Scientific Works of the University of Food Technologies - Plovdiv, (2010), 57, 1, 489-494.

Резюме: За изследване кинетиката на адсорбция са използвани експериментално определените изходни (проскочни) криви, получени при извличане на сяроводород от водни разтвори с природни зеолити. Коефициентите на дифузия в твърдата фаза са определени чрез напасване на експерименталните и изчислени криви. За описание на динамиката на адсорбция са използвани моделите на Hashimoto и Rosen, които дават много добро съвпадение с опитните данни.

3. **E. Ivanova**, M. Karsheva, B. Koumanova, *Adsorption of ammonium ions onto natural zeolite*, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, (2010), 45, 3, 295-302.

Резюме: Изследвано е равновесието при извличане от водни разтвори на амониеви йони с начална концентрация до 800 mg l^{-1} с природен клиноптилолит от Северо-Източните Родопи. Определени са константите на изотермите на Langmuir и Freundlich, които добре описват равновесните данни. Стойностите на фактора на разделяне, определен чрез равновесната константа по Langmuir, както и от степенния показател по Freundlich показват, че равновесието е благоприятно. Проверена е възможността за промяна на адсорбционния капацитет след химическо модифициране на природния клиноптилолит. За целта са получени обогатени с йони на Ca^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , Cu^{2+} и Co^{2+} форми на зеолита. Изследвани са ефектите на използваното количество

адсорбент, диаметъра на частичките, както и времето на контакт между течната и твърдата фаза върху адсорбционния капацитет. Изследвана е кинетиката на процеса. С помощта на модела за линейна движеща сила са определени масопреносните съпротивления. При допускане за бипорьозен адсорбент са пресметнати коефициентите на дифузия в макропорите и в зеолитния кристал.

4. М. Kostova, **E. Ivanova**, G. Stefanov, B. Koumanova, *Sorption of lead ions on natural clinoptilolite. Part II. Fixed bed simulations*, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, (2010), **45**, 3, 283-294.

Резюме: В предишни изследвания (М. Kostova, E. Ivanova, G. Stefanov, B. Koumanova, *Sorption of lead ions on natural clinoptilolite. Part I Comparison of mass transfer rates from batch and fixed bed experiments*, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, (2010), **45**, 2, 169-182.) беше определено вътрешнодифузионното съпротивление в частиците при извличане на оловни йони от водни разтвори. Изчисленията бяха направени от статистическите моменти на проскочните криви, въз основа на математическия модел на вътрешна дифузия при Лангюиrowo равновесие. В настоящата работа, тези стойности на дифузионното съпротивление бяха изпробвани за да се предскажат проскочните криви по математичния модел за линейна движеща сила на процеса (LDFM). Чрез симулационните изчисления е установено привидно противоречие между хода на проскочните криви, съответстващ на линейно адсорбционно равновесие от една страна и силно изпъкналия фактор на адсорбционната изотерма, определен от опитите в съд с разбъркване, както и с установения чрез постоянството на количествените стойности на дисперсията на проскочните криви стационарен концентрационен фронт през слоя от друга. Получените данни за масопреносното съпротивление са сравнени с резултатите, изведени по метода на статистическите моменти, използвайки по-ниския фактор за нелинейност на изотермата. Тези данни бяха сравнени със стойности, получени от уравнението на Шилов за две характерни точки от проскочната крива за случая на паралелен пренос. Различията в експерименталните методи на изследване и използваните математични решения показват, че от най-голямо значение при определяне на масопреносните съпротивления в случая е равновесният фактор.

5. **E. Ivanova**, M. Karsheva, *Ethanol vapours adsorption on clinoptilolite – equilibrium experiments and modeling*, Separation and Purification Technology, (2010), **73**, 429–431.

Резюме: Експериментални данни, получените за адсорбционно равновесие на пари на етанол върху природен клиноптилолит при постоянна температура бяха сравнени с изотермите на Freundlich, Langmuir, Dubinin-Astakhov (D-A), Dubinin-Radushkevitch (D-R), както и на Brunauer-Emmett-Teller (BET). Най-добро съвпадение между експерименталните резултати и равновесните модели за целия изследван концентрационен интервал има при използване на равновесното уравнение на Langmuir, както и на уравненията, изведени при допускане за обемно запълване на микропорите на Dubinin-Radushkevitch D-R и Dubinin-Astakhov D-A (последното уравнение при степенен показател $n = 2$). Чрез третиране на природния материал с разтвори на HCl при различни условия са получени образци, които имат по-висок адсорбционен капацитет от родителя си. При провеждане на последователни адсорбционно-десорбционни процеси на изходния природен материал, както и на модифициран образец не се наблюдава намаляване на количеството адсорбиран етанол във всеки следващ цикъл.

6. M. Kostova, **E. Ivanova**, G. Stefanov, B. Koumanova, *Sorption of lead ions on natural clinoptilolite. Part I Comparison of mass transfer rates from batch and fixed bed experiments*, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, (2010), **45**, 2, 169-182.

Резюме: Настоящото изследване е за извличане на оловни йони от водни разтвори с природен зеолит - клиноптилолит, предварително обогатен с натриеви катиони. Експериментите са проведени в лабораторна колона с неподвижен слой адсорбент и получените резултати са сравнени количествено с вътрешно дифузионния модел на динамиката на адсорбция, посредством метода на статистическите моменти. Моделът допуска Лангмюирово равновесие. Получените стойности за масопреносно съпротивление са сравнени с резултати, получени при изследване на преса в съд с разбъркване, където математическата обработка на експеримента е чрез прилагане на аналитичното решение на модел на линеен движеща сила и правоъгълна изотерма. В работата са постигнати следните резултати: Количествените резултати, получени по двата модела – дифузионния и модела на линеен движеща сила са много близки и са в унисон с бипорьозния характер на структурата на зеолита. Локалните масопреносни съпротивления в кристалите на зеолитните частички са практически идентични по двата модела, но съпротивленията в макропорите, изведени от данните за неподвижен слой по модела на линеен движеща сила са няколко пъти по-високи, от тези, получени при опитите в съда с разбъркване и при използване на дифузионния модел за изчисляване. Приема се, че тези различия в стойностите на локалното масопреносно съпротивление в макропорите, получени от двата типа експерименти се дължат по-скоро на различните математични модели, използвани при изчисленията.

7. **E. Ivanova**, M. Kostova, G. Stefanov, *Temperature profiles during adiabatic fixed bed adsorption of water and organic vapours on zeolite 4A. Heat of adsorption*, *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy*, (2009), **44**, 4, 371-378.

Резюме: Проведено е изследване по адсорбция в неподвижен слой адсорбент на пари на органични съединения (метанол, етанол и хексан) и вода със зеолит 4А в адиабатична колона. Определени са изходните криви на адсорбция и температурните профили в осем точки по височината на слоя. От получените експериментални данни са изчислени интегралните, както и диференциалните топлини на адсорбция, като функция на степента на запълване. За полярните молекули на водата и метанола зависимостта от степента на насищане на адсорбционното пространство има стъпаловиден характер, съответстващ на различните геометрични и следователно и енергетични места, които заемат катионите на натрия, компенсиращи отрицателния заряд в зеолитния скелет. За неполярната молекула на хексана не се наблюдава зависимост на диференциалната топлина от степента на запълване. Сравнени са скоростите на движение на топлинната и концентрационна вълни. Установено е, че при най-слабо сорбиращия се адсорбтив – хексана, топлинната вълна винаги ще съпровожда концентрационната и поради това ще се създават условия за по-малко ефективен масообмен. В същото време, поради сравнително ниската топлина на адсорбция в този случай, това влияние ще е ограничено за концентрации на парите на хексана в газовата фаза, по-ниски от тези на насищане при атмосферно налягане. При останалите адсорбтиви, поради значително по-високите адсорбционни капацитети, са възможни както самостоятелни, така и комбинирани концентрационно-топлинни вълни, което изисква по-детайлно проучване на адсорбционното равновесие при максималната адиабатична температура на процеса.

8. Stephen J. Allen, **Emilia Ivanova**, Bogdana Koumanova, *Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification*, Chemical Engineering Journal, (2009), 152, 2-3, 389-395.

Резюме: Природен клиноптилолит от Северо-Източните Родопи е модифициран чрез обработване с разтвори на солна киселина с различна нормалност и чрез многократно повторение на третирането, както и чрез накаляване на предварително получена NH_4 -форма. На база на химичните състави са изчислени параметри, свързани с извличане на йонообменните катиони - Ca^{2+} , Na^+ и K^+ , както и алуминии от природния материал. Най-много катиони се извличат при обработване с разтвор на NH_4Cl , а най-голям дефицит на алуминий има в пробите, обработвани с киселина с нарастваща концентрация. По фронтално-динамичния метод (в колона с неподвижен слой) са проведени експерименти по адсорбция на серен диоксид върху получените декатионирани и деалуминирани образци. Определени са параметрите на изходните криви – време на проскок, време на насищане, някои от статистическите моменти на разпределение на кривите, изчислени са динамичните адсорбционни капацитети. При сравняване стойностите на моментите е направен извод, че при третирането на природния зеолит с NH_4Cl и с киселина с ниска концентрация, дори и многократно, дифузионното съпротивление намалява, тъй като се получава преимуществено заместване на наличните йонообменни катиони в пробите с по-малките по размер протони и поради разширяване отвора на порите, докато въздействието на по-концентрираните разтвори на HCl , при което се наблюдава тенденция на засилено деалуминиране, довежда до увеличаване на капацитета, вероятно благодарение на увеличаване на общия обем на порите.

9. **Emilia Ivanova**, Bogdana Koumanova, *Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions*, Journal of Hazardous Materials, (2009), 167, 1-3, 306-312.

Резюме: Получени са различни йонообменни форми чрез индиректно модифициране с разтвори на метални соли на предварително частично декатиониран зеолит (водородни форми), както и при директно обработване на природен клиноптилолит от залежи в България. Директното модифициране довежда до по-висока степен на йонен обмен. Независимо от условията, в по-голяма степен се заместват наличните обменни катиони с йони на алкалните и алкалоземни метали (най-вече натрий и калций) и сравнително по-малко на преходните метали. Катионните форми на клиноптилолита са използвани за провеждане на адсорбционни и десорбционни експерименти. Получени са и са сравнени проскочните криви на адсорбция и концентрационните криви при температурно програмирана десорбция. От тях са определени времената на проскок и на насищане, динамичният адсорбционен капацитет, коефициентът на разпределение, количеството на адсорбиран серен диоксид, както и каква част от него се десорбира като серен диоксид, каква като серен триоксид и каква част изобщо не се адсорбира. В зеолитните форми, модифицирани с катиони, главно на преходни метали остава известно количество недесорбиран серен диоксид. Това се доказва не само от сравняване на адсорбираното и десорбираното количество, но и при провеждане на три цикъла адсорбция-десорбция за Cu^{2+} -форма. Получените резултати показват намаляване на капацитета при всеки следващ цикъл в степен, близка до недесорбираното количество серен диоксид. Не се наблюдава забележима разлика в стойностите на коефициента на разпределение за адсорбция с еднакви катионни форми, получени индиректно и директно, но времето за проскок на пробите, получени чрез йонен обмен на водородната форма при всички случаи е по-голямо. С изключение на

природния клиноптилолит и пробите, обогатени с йони на алкални и алкалоземни катиони, за всички останали форми се регистрира десорбиран серен триоксид.

10. E. Ivanova, D. Damgaliev, M. Kostova, *Adsorption separation of ethanol-water liquid mixtures by natural clinoptilolite*, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, (2009), **44, 3, 267-274.**

Резюме: Експериментално е изследвана възможността за дехидратиране на течни смеси етанол-вода с природен зеолит, съдържащ клиноптилолит. Определено е адсорбционното равновесие. Изследвано е влиянието на използваното количество адсорбент, диаметъра на частиците зеолит, времето на контакт между фазите и изходната концентрация в моделната течна смес върху относителната влажност на етанола. Получените експериментални данни са корелирани с регресионно уравнение от непълна втора степен. Получени са коефициентите на това уравнение. Определени са условията при които това решение има оптимална стойност. Експерименталните равновесни данни са анализирани количествено по модела на Langmuir, а кинетичните криви – по модела на линейна движеща сила. Определени са съответните равновесните параметри на изотермата на Langmuir и коефициентите на масопренасяне. Резултатите показват, че клиноптилолитът има благоприятно равновесие и висок фактор на разделяне спрямо водата и при оптималните за изследваните интервали стойности на разгледаните фактори, сушенето на етанола може да се обезпечи до 41.25 % спрямо изходните моделни смеси

11. Ivanova E, Kostova M., *Adsorption of hydrogen sulfide from water mixtures on natural zeolites*, Scientific Works of the University of Food Technologies - Plovdiv, (2009), **56, 1, 263-268.**

Резюме: Изследвана е възможността за адсорбция на сяроводород от водни разтвори с две проби български природни зеолити, съдържащи клиноптилолит и морденит. Адсорбционните експерименти са проведени по фронтално-динамичния метод в колона с неподвижен слой адсорбент. Изчислени са първият и вторият начални и вторият централен статистически моменти на получените експериментални проскочни криви, както и редуцираният втори централен статистически момент. Първият начален момент, който е интеграл на изходната крива е използван при изчисляване на равновесния адсорбционен капацитет. Изчислени са константите на равновесната изотерма на Langmuir, която добре описва експерименталните резултати и за двете проби. Пробата, съдържаща клиноптилолит показва по-висок адсорбционен капацитет по H_2S поради по-високата си минерална чистота, докато за пробата, съдържаща морденит може да се каже, че има по-ниско дифузионно съпротивление, вероятно благодарение на по-отворените пори.

12. Ivanova E., Kostova M., *Sorption of copper and silver ions by natural zeolites*, Scientific Works of the University of Food Technologies - Plovdiv, (2009), **56, 1, 269-274.**

Резюме: Експериментално е изследвана адсорбцията на Cu^{2+} и Ag^+ с природни клиноптилолит и морденит в съд с разбъркване. Определени са константите на равновесните изотерми. Установено е, че температурата не оказва съществено влияние върху адсорбцията. Морденитът има по-нисък капацитет спрямо медните йони. При извличането на сребърни йони клиноптилолитът показва по-висок капацитет.

13. E. Ivanova, M. Karsheva, *Ethanol vapours adsorption by natural clinoptilolite*, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, (2007), **42, 4, 391-398.**

Резюме: Експериментално е изследвана е адсорбцията на пари на етанол с природен зеолит от България. Експериментите са проведени в колона с неподвижен слой адсорбент. По време на изследването са варирани: скоростта на газовия поток, началната концентрация на етанола в газовата смес и дължината на слоя адсорбент. От данните, отнасящи се до хидродинамичните параметри на слоя са определени: зависимостта между дължината на слоя и загубата на налягане и са получени изходни криви на адсорбция. Адсорбционният капацитет на зеолита е изчислен от данните, получени при експерименти, проведени както в статични, така и в динамични условия и неговите стойности са сравнени с резултати, получени при подобни експериментални условия, цитирани в литературата, включително и за други типове адсорбенти. От сравнението може да се докаже, че адсорбционните капацитети, намерени при използване на Български природен зеолит са сравними с тези, намерени в литературата за различни модифицирани форми на природния зеолит. По тази причина Българският природен зеолит е интересен (обещаващ) адсорбент за извличане на пари на етанол от техните смеси с въздух. Намерени са също и условията, при които външното масопрееносно съпротивление е пренебрежимо ниско.

14. E. Ivanova, B. Koumanova, Preliminary activation of zeolites for gas and vapour adsorption, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, (2005), 40, 2, 117-122.

Резюме: Изследвана е възможността за подобряване на свойствата на природен клиноптилолит от Северо-Източните Родопи при адсорбция на серен диоксид и пари на вода, метанол и етанол. Установено е, че при едни и същи експериментални условия селективността на зеолита расте в реда: $C_2H_5OH < CH_3OH < SO_2 < H_2O$. Активирането на зеолита чрез промиване с топла дестилирана вода, при което се постига отстраняване на разтворимите аморфни примеси в природния материал, довежда до двойно увеличаване на коефициента на разпределение. Зеолитната вода, запълваща порите на природните и синтетични зеолити, трябва да бъде отстранена, за да се използва колкото се може по-ефективно адсорбционният им обем. В настоящето изследване това е постигнато при нагриване. Термичното активиране на пробите дори само до 120^0 C довежда до увеличаване на адсорбционният им капацитет два до три пъти. Като възможност за промяна на адсорбционните свойства на природния клиноптилолит е изпробвано химичното активиране чрез обработване на пробите с разтвор на солна киселина с различна концентрация, както и с една и съща концентрация, многократно. Ефектът върху коефициента на разпределение е разностранен, за SO_2 той минава през максимум, за H_2O намалява, а за C_2H_5OH почти не се променя.

15. E. Ivanova, M. Christov, M. Kostova, Estimation of SO_2 adsorption equilibrium on natural clinoptilolite in presence of water, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, (2004), 39, 4, 425-446.

Резюме: Две проби природен клиноптилолит от района на Източните Родопи в България са изследвани експериментално относно адсорбцията на серен диоксид и съвместна му адсорбция с водни пари от газови смеси (бикомпонентна адсорбция). Експериментите са проведени по фронтално-динамичния метод в лабораторна адсорбционна колона с неподвижен слой адсорбент. Експерименталните резултати са интерпретирани теоретично с модела на Лангмюир за адсорбция на серен диоксид, както и с разширения модел на Лангмюир за съвместна адсорбция на серен диоксид и водни пари. Разработен е количествен модел за описване на бикомпонентното равновесие като комбиниран модел на Langmuir и Дубинин – Радушкевич. От

експерименталните резултати са определени изостеричната топлина на адсорбция, чиято стойност е независима от адсорбционния капацитет.

16. Асенов А., Е. Иванова, *Адсорбция на серен двуокис и водни пари с природен зеолит*, Годишник на ХТИ - София, Юбилеен том, (1984), **29**, 4, 9-13.

Резюме: За определяне на влиянието на водните пари при адсорбционното извличане на серен диоксид с природен зеолит са проведени лабораторни изследвания в динамични условия. Експерименталните данни показват, че наличието на водни пари в газовата фаза намаляват значително времето на проскок на серния диоксид. Изчислени са коефициентите на външен масообмен, а коефициентите на дифузия в порите са определени от експерименталните проскочни криви. Изчислени са проскочните криви за двата компонента и са сравнени с опитно получените.

17. Асенов А., Е. Иванова, М. Костова, *Адсорбция диоксида серы природными цеолитами*, Химическая промышленность, (1984), **36**, № 10, 612-614.

Резюме: Изследвани са равновесните характеристики на поглъщане на серен диоксид с природни зеолити (морденит и клиноптилолит) от находища в България. Определени са адсорбционните изотерми. На базата на метода на относителните статистически моменти са определени коефициентите на дифузия в порите. За бипорьозни адсорбенти влияние върху общия масопреносен процес оказва както съпротивлението в макро-, така и в микропорите. Изчислени са стойностите на коефициентите в макро- и микропорите. По решение на модела на динамиката на адсорбция, предложено от Жуховицки, Забежински и Тихонов са изчислени проскочните криви. Експерименталните и изчислени резултати показват добро съвпадение.

18. Асенов А., Е. Иванова, *Расчет выходных кривых адсорбции для систем двуокись серы – природный клиноптилолит*, Промышленная и санитарная очистка газов, (1982), **2**, 19.

Резюме: Изследвана е адсорбцията на серен диоксид върху неподвижен слой природен зеолит. За изчисляване на адсорбционната апаратура е необходимо да се знае времето за достигане на зададена концентрация на серния диоксид на изход от слоя, т.е. изходната (проскочна) крива. За изчисляване на изходната крива е използван метод, предложен при допускане на линейна движеща сила и изотерма на Фройндлих. Получено е много добро съвпадение между изчислените и опитно получените изходни криви.

19. Асенов Ал., Е. Иванова, *Адсорбция на серен двуокис с природен зеолит*, Химия и индустрия, (1978), **6**, 258-260.

Резюме: Изследвана е възможността за използване на природни зеолити за извличане на серен диоксид с ниски концентрации от газови смеси. Получени са проскочни криви при адсорбция върху неподвижен слой: природен, синтетичен зеолити, както и върху различни марки активни въглени, препоръчвани от фирмите производители за извличане на серен диоксид. Природният клиноптилолит от България има адсорбционен капацитет спрямо серен диоксид от порядъка или по-голям от този на активните въглени. Установено е слабо влияние на температурата върху времето на защитно действие на слоя. Термичната регенерация на адсорбента показва, че голяма част от адсорбирания серен диоксид се отделя при не-много високи температури и още в първия час на десорбция, следователно, адсорбцията е физическа. Проведените 22

цикъла –адсорбция-термична десорбция не довеждат до съществено понижаване на адсорбционния капацитет.

20. M. Kostova, **E. Ivanova**, G. Stefanov, *Determination of mass transfer resistance of SO₂ adsorption on natural clinoptilolite by using of the Shilow's equation.* Bulgarian Chemical Communications, In Press

Резюме: Природният клиноптилолит адсорбира преимуществено полярните молекули на водата, алкохолите и на други подобни адсорбтиви и е също така ефективно средство за извличане на серен диоксид от газови смеси при ниски концентрации. В настоящата работа е изследвана адсорбцията на серния диоксид в лабораторна колона с неподвижен слой частици клиноптилолит с цел да се определи т.н. вътрешно дифузионното съпротивление на процеса (MTRQ), което е от най-съществено значение за продължителността както на адсорбционния цикъл, така и на цикъла на регенерация. Чрез серия експерименти при различни височини на слоя и скорости на газовия поток беше проследено формирането на т.н. режим на паралелен пренос и получените експериментални концентрационни (проскочни) криви бяха съпоставени със симулираните такива по модела на линейната движеща сила при доминиращо вътрешно дифузионно съпротивление (LDFQ). Така определените оптимални стойности за MTRQ бяха съпоставени с тези, изчислени от данните за две избрани концентрационни точки (TPM), използвайки линейно пропорционалната зависимост между времената им на проскок и средния времепрестой (1^{ви} начален статистически момент) на цялостната концентрационната вълна в неподвижния слой (уравнение на Шилов). Формирането на стационарния концентрационен фронт беше проследено и чрез постоянството на дисперсията му, изразена чрез 2^{ят} централен статистически момент, използван като критерий за установяване на режима на паралелен пренос. Резултатите бяха качествено тълкувани в контекста на бипорьозната структура на клиноптилолита.