



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „НЕОРГАНИЧНИ И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ПРОИЗВОДСТВА”

инж. Таня Милчева Петрова

**ИЗВЛИЧАНЕ НА МЕТАЛИ ОТ ВОДНИ РАЗТВОРИ В
МАГНИТНО-АСИСТИРАНИ СЛОЕВЕ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност 5.10. Химични технологии

(Технология на електрохимичните производства)

Научни ръководители: доц. д-р инж. Людмил Фачиков
проф. д-р инж. Йордан Христов

Научно жури:

1. доц. д-р Илия Гаджов - председател
2. проф. д-р Христо Бояджиев - рецензент
3. доц. д-р Георги Райчевски - рецензент
4. проф. д-р Боян Иванов
5. проф. д-р Йордан Христов

София, 2014

Дисертационният труд е написан на 245 страници, съдържа 88 фигури и 26 таблици. Цитирани са 325 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Неорганични и електрохимични производства”, състояло се на 17 януари 2014 година.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 31 март 2014 година 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.

ПРЕДГОВОР

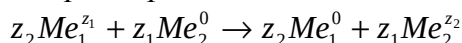
Развитието на модерните технологии изисква прилагане на високоефективни процеси за извличане на повече или по-малко ценни материали от бедни ресурси. Една от тенденциите в тази област е рециклирането на метали от отпадъчни производствени води. Освен това, независимо от практическото значение за добива на материали, много от металите в отпадъчните води са токсични за хората, животните и растенията. Следователно, развитието на процеси, позволяващи както минимизирането на риска за живота на хората и околната среда, така и възможностите за създаване на безотпадъчни технологии е основна задача в съвременното развитие на инженерната химия и химичните технологии.

Настоящата дисертация представя едно ново приложение на магнитно-асистираните флуидизирани слоеве за извличане на метали от водни разтвори. Използвана е цементацията на метали върху желязо, която в това специфично приложение позволява да се покажат нови идеи за приложение на този класически процес, както и да се охарактеризират масопреносните характеристики на различните режими, създавани в магнитно-асистираните флуидизирани слоеве.

1. ИЗВЛИЧАНЕ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ ОТ ВОДНИ РАЗТВОРИ

Направен е преглед на техниките за извличане на метали, като се обръща особено внимание на тези от тях, които са електрохимични по природа: **електролиза и цементация**.

Цементацията е процес на контактно електрохимично отделяне на едни метали с други от техните съединения, намиращи се в разтвори или в стопилки



Цементацията се използва широко в хидрометалургията на цветните и редките метали, преимуществено за следните цели: за почистване на разтвор, съдържащ основно метални примеси и за отделяне на основния метал от разтвора.

Цементацията е електрохимичен процес, който често се нарича вътрешна електролиза. Термодинамичната възможност да протече цементация се определя от съотношението на големините на електродните потенциали. Изместващият метал задължително трябва да има по-отрицателен електроден потенциал отколкото измествания: $\varphi_{Me_2} < \varphi_{Me_1}$. Тъй като с отделянето на метала се изменя неговата концентрация, а следователно и стойността на потенциала, процесът ще протича до установяване на равновесие, когато: $\varphi_{Me_1} = \varphi_{Me_2}$.

При контакт с разтвор, съдържащ йони на измествания метал, металът-цементатор започва електрохимично взаимодействие, в резултат, на което се образуват участъци от повърхността покрити от измествения метал – катодни участъци. Едновременно с това възникват анодни участъци, където протича обратния процес – йонизация на атомите на изместващия метал.

Катодните участъци възникват преимуществено в повърхностните места с по-висок електроден потенциал. Понеже катодните и анодните участъци са съединени, електроните от анодните участъци протичат към катодните, където се извършва йонен разряд (редукция) на измествания метал. За външна верига на такъв елемент (затворен на късо) служи електролита, чието омично съпротивление зависи от концентрацията на йоните в разтвора.

След образуването на катодни участъци депозирането на метала продължава преимуществено върху тях и в течение на процеса на отлагане на основната маса на метала, анодните и катодните участъци са разграничени. Образуването на депозити от метала върху вече образуваните катодни участъци са енергетично изгодни, тъй като не е необходим разход на енергия за образуване на зародиши на нова фаза.

Цементацията включва следните последователно протичащи стадии: пренос на йони към катодните повърхности (и отвеждане на йони от анодните повърхности) през двойния слой и електрохимично превръщане (т.е. разряд/редукция на йоните върху катодните участъци, йонизация/окисление – на анодните участъци).

Контролиращият стадий на процеса цементация зависи от големината и характера на *електродната поляризация*.

Скоростта на цементация и стадияте, лимитиращи процеса могат да се променят във времето вследствие на изменение, както на концентрацията на измествания метал, така и на повърхността на катодните и анодните участъци.

При избора на метал-цементатора се изхожда преди всичко от неговото място в реда на напреженията, както и от неговата технологичност и цена, затова в качеството на метал-цементатор се избира метал, еднакъв с основния метал, който се съдържа в почистващия разтвор.

Цементацията може да бъде описана като реакция от първи порядък, контролирана от външното дифузионно съпротивление спрямо преноса на метални йони през флуида до повърхността на сферите:

$$\frac{dC}{dt} = k_{cem} \left(\frac{A_p}{V_s} \right) C \Rightarrow \frac{C}{C_0} = \exp \left[-k_{cem} \left(\frac{A_p}{V_s} \right) t \right]$$

2. ОСНОВНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА МАГНИТНО-КОНТРОЛИРАНИТЕ СЛОЕВЕ

Техниката на магнитно-асистираната флуидизация е атрактивна за провеждане на масопреносни операции, защото подвижността на магнитните частици може лесно да се управлява, а от там и контрола на скоростта на провеждане на процеса.

2.1. Работни подходи: прилагане на магнитното поле

Класическият флуидизиран слой е двуфазна система с интензивно движение на твърдата фаза. Балансът на силите, действащи върху частиците, определя поведението на флуидизираната система: *гравитационни сили, сили на съпротивление от страна на флуида и сили на триене между частиците*. Флуидизиращият поток и магнитното поле са две независими въздействия, така че са възможни два основни подхода при намагнитване:

- **Magnetization FIRST mode.** Този подход включва прилагане на магнитното поле върху неподвижен слой и последваща флуидизация. При този подход, флуидизацията и структурите на слоя, формирани при нарастване на скоростта на потока, се образуват при съвместното действие на *гравитационните сили, силите на триене* (флуид-частици и между частиците) и *външното магнитно поле*. Изходното състояние е обикновен неподвижен слой. При този подход силите на взаимодействие между частиците играят основно роля.

- **Magnetization LAST mode.** Вторият подход включва като действие прилагане на полето върху предварително флуидизиран слой. Структурата на вече флуидизирания слой зависи от *вида на флуидизиращия агент* (газ или течност), *неговата скорост* и *размера на частиците*. С нарастване на интензивността на полето, слойът колабира и дефинира три основни режима: *хаотично движение, roll-cell режим и стабилизирани (замръзнали) слоеве*.

2.2. Масопреносни характеристики на MFAF (Magnetic Field Assisted Fluidization)

Най-често в изследванията, включващи магнитно-асистирани слоеве се посочва мотивацията *да се работи при високи скорости на флуида, по-високи от тези възможни в режим на неподвижен слой* или пък *да се задържа магнитния катализатор в работния обем*, при тези високи скорости. Това е вярно, но основната идея от гледна точка на химичното инженерство е твърде ясна: да се постигнат високи относителни скорости флуид-частици (*high particle-fluid slip velocity*) и от там *да се намали дифузионното масопреносно съпротивление* в непрекъснато (течност или газ), което в крайна сметка *подобрява ефективността на масопреносния процес*. Това е същинската формулировка на проблема, обясняваща защо се прилага външно магнитно поле към флуидизирани магнитни частици.

Основните променливи при управление на работата на реактора са *обемният дебит на течността* (Q_L) и *интензивността на полето*. Възможностите на магнитно-асистирани слоеве за провеждане на масообменни процеси с повърхностни реакции, при което е възможен контрол

на външния дифузионен пренос на маса, не са изследвани в достатъчна степен и тази дисертация прави съществена стъпка в тази посока.

3. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

3.1. Основна идея

Фокусирането на вниманието върху цементацията е поради електрохимичния характер на процеса и възможността за използване на магнитни частици за цементиране. Основното „ограничение“ при избора на метал-цементатор е той да бъде магнитен. Това ограничение е наложено от три основни идеи за провеждане на процеса на цементация:

- възможност за извличане на цементирувания метал заедно с цементатора от работния обем дистанционно, в случаите на опасен и токсичен метал;
- възможност за изследване на процесите на масообмен в магнитно-контролирани слоеве с повърхностна реакция флуид-твърдо тяло, която позволява ясно да се дефинират масообменните характеристики в различните режими на флуидизация;
- използване на природен магнетит като цементатор или адсорбент на метали.

3.2. Цели на дисертацията

- изследване процеса на цементация на метали върху магнитни носители, които могат да работят в магнитно-асистирани слоеве (аксиални полета);
- изследване цементацията на метали в различни режими на магнитно-асистирани слоеве и определяне на ефективността на процеса и масопреносните характеристики при използване на желязо като цементатор;
- изследване на процеса в режими на рециркулация на течната фаза;
- изследване възможностите за използване на алтернативни магнитни носители, по-специално магнетит.

3.3. Обекти на изследване

- извличане на сребро от отработени тиосулфатни разтвори чрез цементация върху железни частици;
- извличане на мед от моделни водни разтвори чрез цементация върху железни частици;
- цементация и адсорбция на метали и опасни вещества върху магнетит.

3.4. Основни експериментални задачи

3.4.1. Изследване на процеса на цементация: *макрокинетика на процеса*

- изследване кинетиката на цементация на метали от водни разтвори с железни частици, определяне на кинетичните константи, структурата и съдържанието на отложените депозити;
- изследване на възможностите за предварително третиране на разтворите, с цел установяване на оптимални условия за повишаване ефективността на процеса.

3.4.2. Изследване на процеса на цементация: *макрокинетика на процеса в магнитно-асистирани слоеве (аксиални полета)*

- изследване процеса на цементация в режим на неподвижен слой без и с магнитно поле, с цел оценка на възможни магнито-хидродинамични ефекти;
- изследване процеса на цементация в режимите на магнитно-асистирани слоеве при двата основни подхода: *Magnetization FIRST* и *Magnetization LAST*;
- оценка на възможностите на всеки един режим, чрез краткотрайни експерименти с постоянна концентрация на входа и в режим на рециркулация на течната фаза: оценка на ефективността на процеса;
- определяне на обемните коефициенти на масопренос при използване на модел за реактор с идеално изместване;

- корелиране на обемните коефициенти на масопренос и ефективността на процеса на цементирането чрез безизмерни корелации, включващи безизмерни числа, характерни за магнитно-асистираната флуидизация.

3.4.3. Изследване на възможностите за използване на природен магнетит като цементиран или адсорбент на метали

- системен анализ на съществуващата информация за адсорбцията на метали и опасни вещества върху магнетит (природен и синтетичен), с основен акцент върху природния;
- експериментално изследване на процеса на цементирането с използване на естествен магнетит.

4. ИЗПОЛЗВАНИ РАЗТВОРИ И МАТЕРИАЛИ

За провеждане на експерименталните изследвания са използвани както търговски продукти, така и синтезирани от нас неорганични соли.

4.1. Използвани търговски продукти:

- *отработен фотографски разтвор* – Киноцентър Бояна
- *железни сфери* – сачми от въглеродна стомана за бластиране
- *природен магнетит* – Казичене
- *киселини:* HCl , HIO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , $Te(OH)_6$, H_3PO_4 ;
- *неорганични соли:* $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $2CoCO_3 \cdot 3Co(OH)_2 \cdot nH_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2 \cdot nH_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot nH_2O$.

4.2. Синтез на неорганични соли:

Двувалентните метали ($Me = Co, Ni, Cu$) са синтезирани чрез неутрализация на съответните карбонати или хидрогенкарбонати, с разредени разтвори на съответните киселини: HIO_3 , HNO_3 , H_2SeO_4 , $Te(OH)_6$, H_3PO_4 . Разтворите се филтруват и концентрират при около $70 - 80^\circ C$. След концентриране на разтворите и преди кристализация, последните се подкиселяват със съответните киселини до pH 4.5–5, за да се предотврати хидролизата на солите и онечистването им. Кристализират при стайна температура.

5. МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕ И АПАРАТУРА

5.1. Методи

5.1.1. Електрохимични методи за изследване на цементационните процеси
5.1.2. ICP – OES (индуктивно свързана плазма – оптична емисионна спектроскопия)
5.1.3. SEM (сканираща електронна микроскопия)

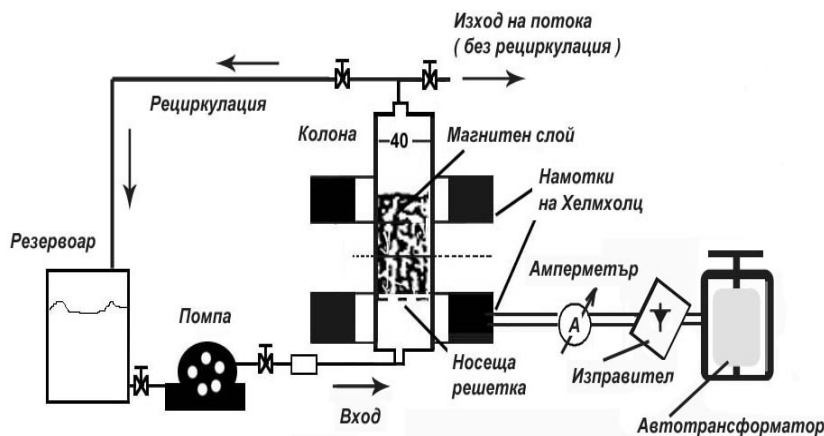
5.2. Апаратура

5.2.1. **Електрохимични изследвания.** За провеждане на електрохимичните изследвания е използван потенциостат-гальваностат PAR 263A, а контролирането на поляризационния процес и записването на експерименталните резултати е осъществено с компютърен софтуер PowerSuite.

5.2.2. **Експериментална инсталация.** Инсталацията използвана за провеждане на експериментите е показана схематично на фиг. 5.1. На фиг. 5.2 е показана фотоснимка на същата инсталация.

Инсталацията работи в два режима: директно преминаване на флуидния поток през колоната, т.е. в режим на реактор с идеално изместване, при което се работи с постоянна концентрация на входа и режим на рециркулация, при използване на фиксиран обем на течността.

Използвана е колона от плексиглас с вътрешен диаметър 40 mm и височина 300 mm . Зареждането на частиците на метала-цементатор се извършва при върха на колоната. На стената на колоната е поставена скала за измерване на височината на слоя.



Фиг. 5.1. Схема на експерименталната инсталация, използвана за цементация на метали в магнитно-контролирани слоеве



Фиг. 5.2. Реален изглед на експерименталната инсталация, използвана за цементация на метали в магнитно-контролирани слоеве

Магнитното поле, създадено от намотките на Хелмхолц, е аксиално и постоянно във времето. Зоната на еднородно поле обхваща обем с диаметър 100 mm , спрямо оста на симетрия и височина 200 mm (симетрично разположен спрямо хоризонталната ос на симетрия на магнитната система). Всяка намотка съдържа 500 навивки от меден проводник с диаметър 2.0 mm . При захранване с постоянен ток, максималната интензивност на полето, създавана с тази магнитна система, е 42000 A/m . Системата работи с въздушно охлаждане (естествена конвекция).

5.2.2.1. Флуидизационни характеристики на използваните железни сфери

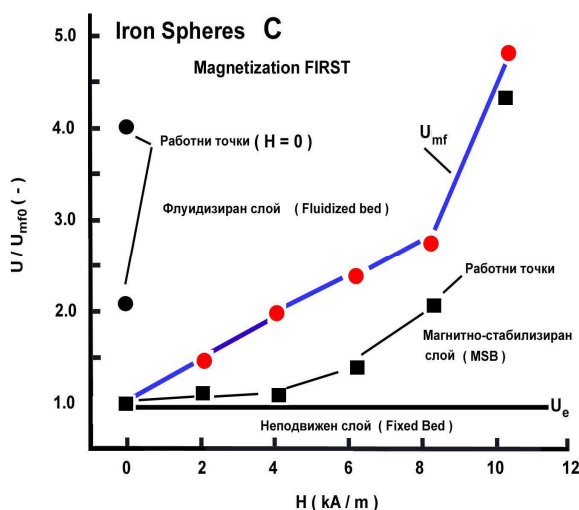
В таблица 5.1 са показани основните геометрични характеристики и скоростта на минимална флуидизация (в отсъствие на магнитно поле) на използваните железни сфери.

С тези сфери са проведени експерименти върху възможностите за реализиране на различни режими на флуидизация в присъствие на магнитно поле.

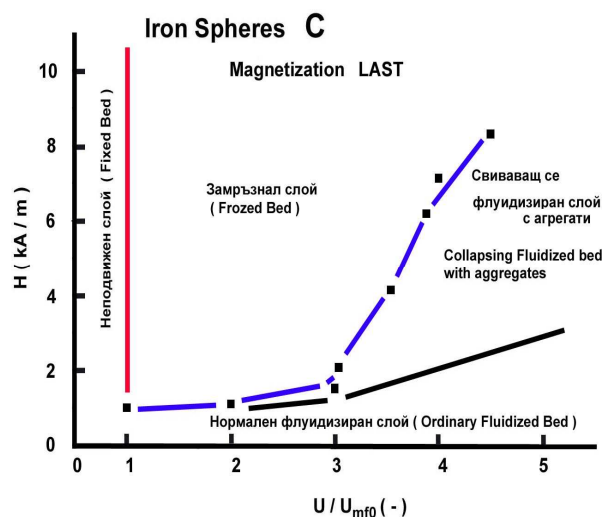
Таблица 1. Железни сфери използвани при експериментите

Код	Диаметър, mm	Сферичност	Плътност kg/m^3	U_{mf0} ($H = 0$) mm/s
A	2.70	0.85	7600	55.77
B	1.46	0.80	7600	25.50
C	0.74	0.92	7600	7.93

На фиг. 5.4 е показана фазова диаграма, очертаваща зоните на възможни режими на работа със сфери C. Тези диаграми дават възможност да се направи предварителна оценка за възможните скорости на флуидизацията поток и необходимата интензивност на прилаганото магнитно поле. Представени са само железни сфери C защото единствено те, от цялата група материали, позволяват да се демонстрират всички възможни хидродинамични режими на магнитно-асистираните слоеве.



Фиг. 5.4. Фазова диаграма на сфери С при флуидизация с вода и стайна температура. Начална височина на слоя $h_{b0} = 40 \text{ mm}$. Magnetization FIRST



Фиг. 5.5. Фазова диаграма на сфери С при флуидизация с вода и стайна температура. Начална височина на слоя $h_{b0} = 40 \text{ mm}$. Magnetization LAST

Фазовата диаграма на сфери С при подход Magnetization LAST е показана на фиг. 5.5.

5.2.3. Оптична микроскопия

За наблюдение на повърхностите след цементация бе използван оптичен микроскоп Optika XDS-3MET, снабден с камера OPTIKAM PRO 3 (3.2 megapixels) и микроскоп OLYMPUS BX53 с цифрова камера.

5.2.4. ICP

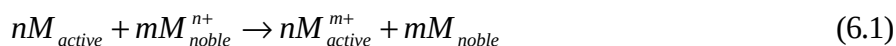
Анализът на елементите в разтворите, преди и след процеса на цементация, бе провеждан с ICP апарат модел High dispersion ICP-OES "Prodigy" of Teledune Leeman Labs.

5.2.5. SEM

Сканиращата електронна микроскопия на депозитите бе проведена с апарат JEOL JSM 35 CF, оборудван с X-гау микро-анализатор Tracor Northern TN2000, чрез енергийна дисперсна система (EDS метод) и JEOL еталони.

6. ПРЕДВАРИТЕЛНИ ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ ЦЕМЕНТАЦИОННИ СИСТЕМИ

По своята същност всяка цементационна реакция (т.е. реакция на контактно отлагане на метал) е спонтанна електрохимична окислително-редукционна реакция, извършваща се на граничната повърхност *активен метал/разтвор, съдържащ йони на по-благороден метал* ($M_{active}^{n+} / M_{noble}^{n+}$). Най-общо реакцията може да бъде записана по следния начин:



като

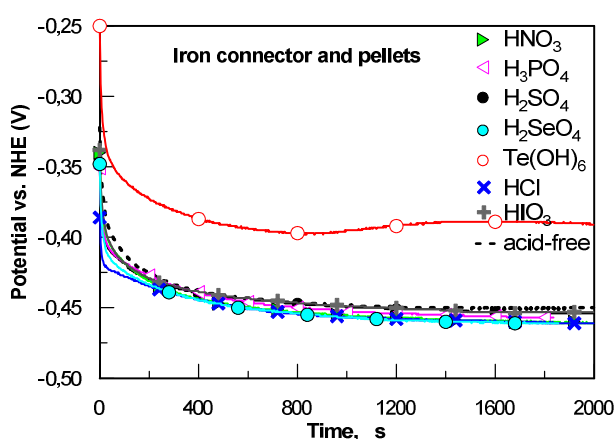
$$E(M_{active}^{m+} / M_{active}) < E(M_{noble}^{n+} / M_{noble}) \quad (6.2)$$

От тази гледна точка, цементационният процес може да се представи опростено като работа на свързан на-късо галваничен елемент. Поради високата скорост на извършване на реакцията и свързаните с това бързи промени, както на граничната повърхност (площ и структура на анодните и на катодните участъци), така и в състава на електролита, кинетиката на цементационния процес не може да бъде изследвана с широко използваните в електрохимията поляризационни методи.

Известна представа за електрохимичното поведение на участващите в реакцията окислително-редукционни двойки, може да се получи чрез експериментално определяне на смесения потенциал на цементация ($M_{active}/M_{noble}^{n+}$) и на потенциалите на отделните двойки реакции ($M_{active}^{m+}/M_{active}$, M_{noble}^{n+}/M_{noble}) при отворена верига (ОСР). Определянето на потенциалите на отделните двойки позволява да се прецени стойността на анодната и на катодната поляризации. При достатъчно голямо съотношение между обема на разтвора и площта на контактната повърхност ($M_{active}/M_{noble}^{n+}$), измерваните стойности на ОСР не зависят от площта. Последното е важно предимство, тъй като при конкретните изследвани цементационни процеси се използват сфери, чиято повърхност е трудно дефинируема.

6.1. Цементационни процеси на сребро върху железни сфери

На фиг. 6.1 са представени зависимости на изменението на свободния потенциал с времето, при контакт на сферите с отработен фиксажен разтвор без и с добавка на някои киселини. Резултатите показват, че при поставяне на сферите в контакт с разтвора, първоначално потенциалът се понижава рязко със 100–150 mV, което демонстрира активиране на желязната повърхност при контакта и с разтвора и стремеж за достигане на равновесния потенциал на железен електрод $-0.44V$ vs NHE. Следователно, въпреки неутралното си pH , разтворът съдържа агресивни към желязото компоненти.



Фиг. 6.1. Зависимости потенциал-време на железен електрод (сфери) в отработен фиксажен разтвор, с различни добавки от киселини

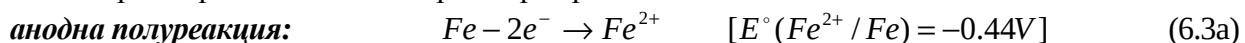
След 25 минута потенциалът се стационарира около $-0.45 \div -0.46V$ vs NHE, като единствено изключение се наблюдава в разтвора, съдържащ $Te(OH)_6$ (фиг. 6.1, табл. 6.1). Тези стойности на потенциала са близки до този на разтваряне на желязото и много по-отрицателни от равновесния потенциал на среброто ($0.8V$ vs NHE). Получените зависимости показват, че контактно отложеното сребро не формира плътен слой върху повърхността на сферите и стационарната стойност на свободния потенциал остава близка до тази на железния електрод – слаба поляризация на анодните Fe участъци и значителна на реакцията на среброто (дифузионен контрол на катодната полуреакция, поради ниска концентрация на свободни сребърни йони, което забавя редукцията им^{*}).

Таблица 6.1. Стойности на ОСР в V vs. NHE, отчетени за цементационни процеси на отлагане на Ag, Cu, Co и Ni върху Fe от разтвори, съдържащи различни аниони

		SO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	TeO_4^{2-}	Cl^-	IO_3^-	NO_3^-	PO_4^{3-}
Fe	Ag^+	-0.45	-0.46	-0.39	-0.46	-0.45	-0.46	-0.46
Fe	Cu^{2+}	-0.34	+0.27	+0.07	-0.30	+0.83	-0.11	-0.24
Fe	Ni^{2+}	-0.26	-0.31	+0.02	-0.40	+0.92	-0.26	-0.30
Fe	Co^{2+}	-0.39	+0.13	-0.28	-0.36	+0.77	-0.21	-0.36

* в сиво – плавно покачване на Е типично за пасивиране на системата

При контакт на железния електрод с разтвор, съдържащ Ag^+ йони, върху него протича електронен обмен по реакцията: $Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$. Като резултат на тази хетерогенна реакция, върху желязната повърхност се образуват сребърни “островчета” и електродната повърхност се разделя на добре обособени анодни/железни и катодни/сребърни участъци. Под действие на така формираните микрогальванични елементи, непокрытите железни участъци остават в активно състояние и определят ниската стойност на смесения потенциал. На тези анодни места, желязото се разтваря интензивно и в разтвора преминават Fe^{2+} йони:



Освободените от анодната полуреакция електрони се придвижват през железния електрод към съседните, положително заредени сребърни участъци. Тези некомпенсирани отрицателни заряди се насочват и разполагат на границата Ag-електролит и участват в образуването на двоен електричен слой с отрицателен заряд на металната повърхност, привличащ положителни йони от електролита. Така, върху повърхността на сребърните зародиши, постъпващите от желязото електрони се приемат (усвояват) от Ag^+ йони.



Поради голямото електродвижещо напрежение ($E_{ДН} = 1.24V$) на така образуваните гальванични елементи, върху желязната повърхност започва бързо нарастване на сребърните отлагания. С течение на времето реалната площ както на катодните, така и на анодните участъци нараства, а съотношението между тях зависи от морфологията на израстващите при цементацията сребърни депозити. Именно морфологията на отложенията има водеща роля в кинетиката на цементационните процеси. Образоващите се депозити могат да бъдат плътни и гладки или дендритни, и с ниска адхезия към реакционната повърхност. За разлика от плътните, блокиращи повърхността отлагания, тези с дендритна структура ускоряват кинетиката на процеса. Колкото повече се развива във времето катодната повърхност, толкова повече се облекчава катодната реакция поради по-лесен достъп на сребърни йони от разтвора до повърхността. При дифузионен или смесен дифузионно-кинетичен контрол на реакцията на отлагане на сребро, по-развитата повърхност ще доведе до намаляване на катодната поляризация, увеличаване на скоростта на цементация и вероятно до изместване на смесения потенциал в положителна посока. Следователно, кинетиката на цементацията се влияе силно от промяната на морфологията на депозита с времето, което се определя преди всичко от природата и концентрацията на присъстващите в разтвора вещества, температурата и електродвижещото напрежение на действащите на повърхността микрогальванични елементи. Най-общо може да се твърди, че колкото по-голямо е електродвижещото напрежение (потенциалната разлика между анодната и катодната полуреакция) на гальваничния елемент, толкова по-бързо и с по-фина дендритна (порьозна) структура ще нарастват сребърните кристали.

Влияние на добавянето на киселина към отработения фиксиран разтвор върху цементационните процеси

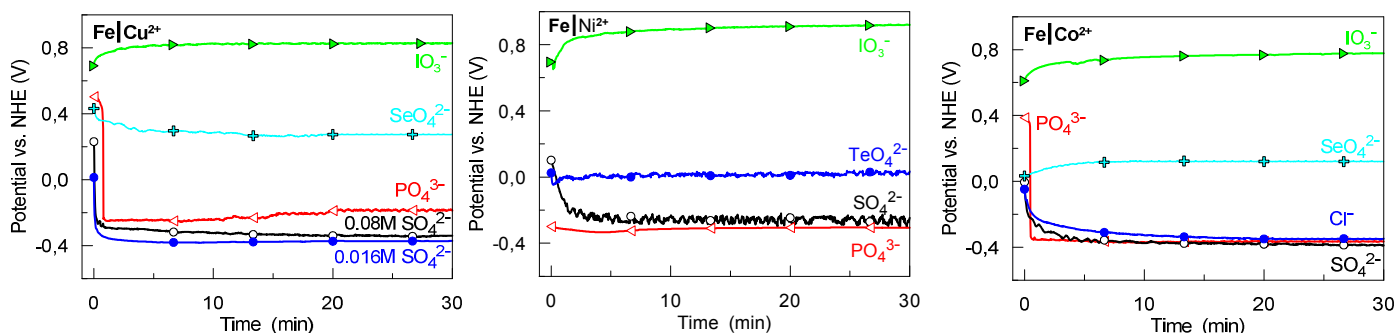
Според резултатите представени на фиг. 6.1, добавянето на киселина не оказва съществено влияние върху началния ход на кривите ОСР-време, но отчетените стационарни стойности на потенциала след 30 min са по-отрицателни с 10–20 mV, в зависимост от вида на киселината. Тези резултати показват, че киселината въздейства или: върху структурата на сребърното отложение, или върху кинетиката на двете полуреакции.

6.2. Зависимости ОСР – време за цементация на мед, кобалт и никел върху железни сфери

Определени са зависимостите потенциал при отворена верига (ОСР)-време върху железен електрод (сфери) в контакт с разтвори, съдържащи различни соли на Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} (M^{2+}) с концентрация 0.08 mol/L. С редки изключения, ОСР се стационарира за около 5–10 min (фиг. 6.3). Представените в таблица 6.1 стационарни стойности на ОСР (отчетени на тридесетата минута) показват влиянието както на природата на отлагания метал, така и на анионния състав на разтвора.

Според посоката на изменение на ОСР с времето се различават следните два типични случая:

(i) рязко отместване на потенциала в отрицателна посока и постепенно стационариране (напр., в разтвори на SO_4^{2-}). Първоначалното изменение на потенциала в отрицателна посока се дължи на промяна на граничната повърхност Fe-електролит под действие на извършващите се цементационни процеси – разтваряне на желязото (анодна реакция) и покриването му с метал от M^{2+} (катодна реакция). При този начален етап се извършва първоначално формиране на анодни и катодни участъци върху повърхността на сферите. След известно време основното количество M^{2+} йони в близост до желязната повърхност се изчерпва и се достига до стационарно състояние, контролирано основно от дифузионните процеси на пренос на M^{2+} от обема на разтвора към Fe, което се характеризира с относително постоянна стойност на ОСР. Този случай е типичен за цементационни процеси при дифузионен контрол на катодния процес ($M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$), когато смесеният потенциал (ОСР) се установява на стойности, близки до тези за анодната реакция (разтваряне на Fe) поради висока катодна поляризация.



Фиг. 6.3. ОСР – време зависимости на цементация на Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} върху Fe в различни разтвори с концентрация 0.08 mol/L

(ii) плавно покачване на потенциала и стационариране на по-положителни стойности. Този случай е характерен за всички йодатни разтвори и за CoSeO_4 . Високата стойност на ОСР в случая, обаче, не показва доминиране на катодната полуреакция на отлагане на метал, а по-скоро силно затрудняване на анодната реакция на разтваряне на Fe. Очевидно става въпрос за настъпване на пасивно състояние, при което протичане на цементация не се наблюдава.

Наблюденията на металната система в йодатни разтвори по време на експеримента не показват никаква промяна. В тези разтвори няма изменения нито върху повърхността на сферите, нито в разтвора.

Стандартните равновесни потенциали на желязния електрод и на отлаганите чрез цементация метали са:

$$\begin{aligned} E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) &= -0.44 \text{ V} \\ E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) &= +0.34 \text{ V} & \Rightarrow \Delta E^0 &= 0.78 \text{ V} \\ E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) &= -0.25 \text{ V} & \Rightarrow \Delta E^0 &= 0.19 \text{ V} \\ E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) &= -0.28 \text{ V} & \Rightarrow \Delta E^0 &= 0.16 \text{ V} \end{aligned}$$

От стандартните потенциали са пресметнати теоретичните стойности на електродвижещото напрежение на цементационните реакции (ΔE^0), които дават приблизителна представа за склонността на извършването им. Вижда се, че най-голяма движеща сила (склонност да се извърши) има реакцията на отлагане на мед: $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$.

Другите две реакции на отлагане на никел и кобалт са достатъчно слаби, за да се предположи силно затрудняване на процеса и минимално количество на йоните на тези метали, извлечени от техни разтвори. Тези разсъждения се подкрепят от резултатите при изследване на разтворите след цементация, те не показват разтворено желязо след престой на сферите в никелови и кобалтови разтвори, а само в отделни единични случаи и отчетено незначително количество желязо.

За повишаване достоверността на тези разсъждения е необходимо да се отчете по-ниската концентрация на M^{2+} в работните разтвори. Чрез използване на уравнението на Нернст може да се изчисли равновесния потенциал в разтвори, съдържащи 0.08 mol/L M^{2+} .

$$E_{rev}(M^{2+}/M) = E^{\circ}(M^{2+}/M) + \frac{0.059}{2} \lg C_{M^{2+}} \quad (6.5)$$

Така изчислените стойности на равновесните потенциали за меден, никелов и кобалтов електрод са съответно 0.308, -0.282 и -0.312V (нанесени са във втората колона на таблица 6.2).

Все пак трябва да се държи сметка, че използването на равновесни потенциали може да се използва единствено като ориентир за тенденцията дали една реакция ще се извърши или не, но не и с каква скорост.

За по-достоверно тълкуване на получените ОСР - зависимости е коректно да се използват реалните стойности на потенциали на отлаганите метали в съответните разтвори, вместо E° или E_{rev} . В таблица 6.2 са представени потенциалите на *Cu*, *Ni* и *Co* (с чистота 99%) в съответните им разтвори, съдържащи 0.08 mol/L Cl^{-} , IO_3^{-} , NO_3^{-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Таблица 6.2. Стойности на потенциалите на меден, никелов и кобалтов електроди vs. NHE в разтвори на различни техни съединения с концентрация 0.08 mol/L

	равновесни потенциали	SO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	TeO_4^{2-}	Cl^{-}	IO_3^{-}	NO_3^{-}	PO_4^{3-}
Cu Cu^{2+}	0.308	0.317	0.300	0.190	0.203	0.344	0.296	0.300
Ni Ni^{2+}	-0.282	0.118→0.191 pass	0.033	0.129→0.201 pass	0.087	0.627	-0.083	-0.070
Co Co^{2+}	-0.312	-0.255	0.117	-0.106	-0.256	0.64 (0.046)	-0.165	-0.161

От представените в таблица 6.2 резултати се вижда, че природата на аниона оказва силно влияние върху стойностите на потенциалите на металите в собствените им разтвори. Очевидно върху повърхността на металите не се установява единствено равновесната реакция $M^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons M$, за която е в сила уравнението на Нернст. Най-общо може да се каже, че измерените потенциали за медния електрод са с най-близки стойности до теоретичната. Също така, за медта са отчетени и единствените потенциали с по-ниски стойности от равновесните (в TeO_4^{2-} и Cl^{-}). По-ниските стойности могат да се обяснят с образуване на комплекси, които съответно понижават допълнително концентрацията на свободни Cu^{2+} йони или стимулират окислителната полуреакция (разтварянето на медта).

Стойностите на кобалтовите и особено на никеловите електроди са значително по-положителни от теоретичните. Така например за всички никелови електроди са отчетени потенциали с повече от 200mV по-положителни, което се обяснява с голямата склонност на тези метали към пасивиране в аерирани разтвори.

Най-силно впечатление прави поведението на металите в IO_3^{-} . Очевидно в тази среда се извършват странични неравновесни реакции, които определят достигане на най-положителни стойности на потенциалите в сравнение със всички останали разтвори. За *Co* и *Ni* отклонението в положителна посока е над 0.9V. В контакт на металите в разтвора се отделя йод. При кобалта след втората минута потенциалът рязко спада до 0.046V.

Поради недостатъчна стабилност или ниска разтворимост на някои съединения на Fe^{2+} , за определяне потенциалите на анодната полуреакция на разтваряне на желязо са приготвени само разтвори на $FeSO_4$, $FeCl_2$ и $Fe(NO_3)_2$ с концентрация 0.08M. Отчетените стационарни стойности в тях са съответно -0.43, -0.36 и -0.12V (vs. NHE).

Таблица 6.3. Стойности на поляризацията ΔE ($E_{cementation} - E_{rev}$)

	SO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	TeO_4^{2-}	Cl^{-}	IO_3^{-}	NO_3^{-}	PO_4^{3-}
Fe Cu^{2+}	-0.657	-0.03	-0.183	-0.503	+0.486	-0.406	-0.54
Fe Ni^{2+}	-0.378	-0.343	-0.109	-0.487	+0.293	-0.177	-0.230
Fe Co^{2+}	-0.135	+0.013	-0.174	-0.104	+0.724 (+0.13)	-0.045	-0.199

В таблица 6.3 са представени стойностите на поляризацията – разликата между потенциалите при цементирането на електродите $Fe | M^{2+}$ и съответните им равновесни стойности за $M | M^{2+}$. Вижда се, че с изключение на йодатните разтвори и $CoSeO_4$, във всички останали случаи поляризацията е с отрицателен знак, което потвърждава всички направени в т. (i) разсъждения. За разлика от ОСР, стойностите на поляризацията могат да се използват като критерий за движещата сила на цементационните реакции. Според горната логика най-добре (най-бързо и пълно) могат да се извличат металите Cu , Ni и Co от техни разтвори на SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} . Изказаното заключение от ОСР в голяма степен се потвърждава от елипсометричните данни за състава на разтворите след цементирането. В йодатните разтвори изглежда настъпва пасивиране както на Fe , така и на отлаганите метали, поради което те не са подходящи за процеса цементирането.

6.3. Потенциодинамични тестове при цементирането на мед

В хода на процеса цементирането на мед върху желязо, редукционната полуреакция на отлагане на мед (катодна) се поляризира в отрицателна катодна посока. При протичане на анодната полуреакция на разтваряне на желязото, потенциалът на желязния електрод пък се отклонява в положителна посока. Чрез снемане на поляризационните зависимости поотделно на желязен и меден електрод може да се добие представа за кинетиката на полуреакциите на отделните електроди (фиг. 6.4). Въпреки че в началото на реалния цементационен процес, концентрацията на желязото е равна на нула, за реализиране на желязен електрод (Fe/Fe^{2+}) се използва разтвор на Fe^{2+} с концентрация равна на тази на извличания метал, т.е. направено е допускане, че цялото количество благороден метал от разтвора (Cu^{2+}) е заменено с желязни йони.

Пресечната точка на анодната част от поляризационната зависимост на желязния електрод с катодната част от зависимостта на медния електрод, съответства на скоростта на отлагане на мед върху желязо (изразена като плътност на тока i_{dep}). Определените по този начин токове в сулфатни и хлоридни разтвори са съответно $4.8 \cdot 10^{-3}$ и $7.3 \cdot 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ при потенциали $-0.05V$ и $-0.13V$. Тези потенциали, обаче, са значително по-положителни от опитно определените ОСР при цементирането на мед върху желязо от сулфатен ($-0.34V$) и хлориден ($-0.30V$) разтвор. Съществена разлика между смесения потенциал на реалния цементационен процес (ОСР) и този, получен потенциодинамично чрез моделиране на галваничен елемент, показва, че реалната анодна поляризация е значително по-малка. Основната грешка при поляризационните тестове вероятно идва именно от високата концентрация на Fe^{2+} в електролита на желязния електрод.

При нанасяне на стойностите на ОСР върху поляризационните зависимости се вижда, че те попадат в областта на активно разтваряне на желязото и на отлагане на мед при дифузионен контрол. Тази картина съответства по-добре на резултатите, получени чрез другите методи. Следователно, като по-точни може да се считат стойностите на i_{dep} , определени от пресечните точки на ОСР на Fe/Cu^{2+} и катодната част от поляризационната зависимост на меден електрод Cu/Cu^{2+} (фиг. 6.4).

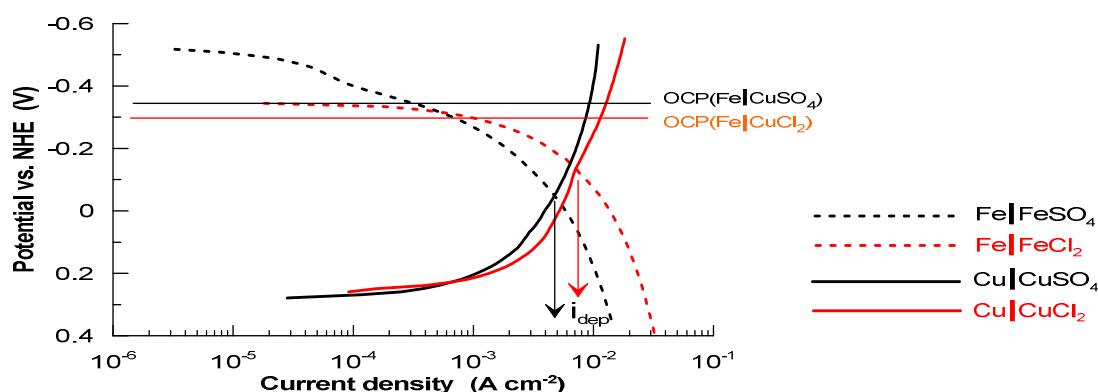
Най-ниска скорост на отлагане е получена за разтвора на меден телурат, което е в съгласие с другите кинетични, резултати получени чрез анализа на разтвора.

В йодатни разтвори ОСР пресича анодния клон на зависимостта на медния електрод, което показва че отлагане на мед не се наблюдава, а стойността на смесения потенциал се дължи на извършване на други, странични реакции върху повърхността на желязото – напр. отделяне на йод и водород.

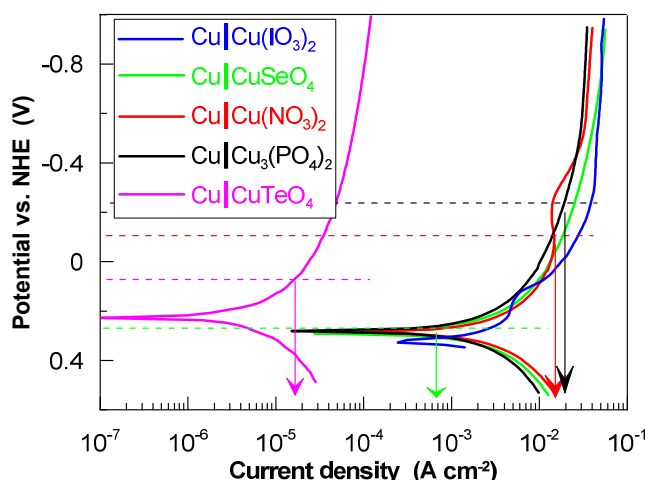
От i_{dep} (плътността на тока) може да бъде изчислена масата на отлагания метал върху единица площ, като за целта се изхожда от закона на Фарадей.

Скоростта на която и да е хетерогенна реакция се изразява чрез уравнението: $v = dm / S \cdot dt$, следователно за всяка секунда върху повърхността се отделят m/S грама мед: $v = m_{Cu} / t \cdot S = I \cdot AM_{Cu} / 2 \cdot S \cdot F = i_{dep} \cdot AM_{Cu} / 2F$, където i_{dep} е катодната плътност на тока на отлагане на Cu .

Изчислените по тази формула скорости на отлагане на Cu са представени в таблица 6.4.



Фиг. 6.4. Потенциодинамични зависимости на меден (плътни линии) и на железен (пунктирни линии) електроди в сулфатни (в черно) и хлоридни (в червено) разтвори с концентрация 0.08M



Фиг. 6.5. Потенциодинамични зависимости на медни електроди в разтвори на 0.08M медни соли

Таблица 6.4. Ток на контактно отлагане на мед върху железен електрод, от разтвори на различни медни съединения с концентрация 0.08 mol/L

	SO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	TeO_4^{2-}	Cl^-	IO_3^-	NO_3^-	PO_4^{3-}
$i_{\text{dep}}, \text{A cm}^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	-	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$
$v_{\text{cw}} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$1.58 \cdot 10^{-6}$	$2.24 \cdot 10^{-7}$	$5.92 \cdot 10^{-9}$	$2.40 \cdot 10^{-6}$	-	$5.26 \cdot 10^{-6}$	$6.25 \cdot 10^{-6}$
$v_{\text{cw}} \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	5.69	0.81	$2.13 \cdot 10^{-2}$	8.64	-	18.9	22.5

6.4. Потенциодинамични тестове при цементация на сребро

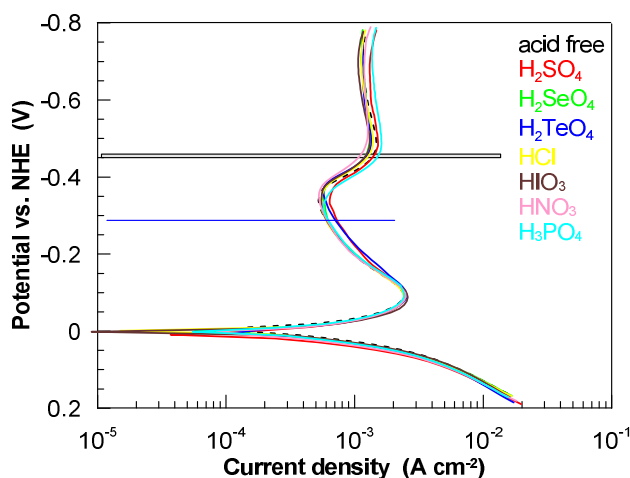
За изследване на кинетиката на отлагане на сребро от отработени фиксажни разтвори е използван електрохимичен поляризационен метод. Снети са поляризационни зависимости на сребърен електрод (с работна площ 1 cm^2) в отработен фотографски разтвор без и в присъствие на различни киселини.

При катодна поляризация, редукцията на сребро от свободни Ag^+ йони достига максимум при около -0.1 V . При потенциал около -350 mV vs NHE върху всички поляризационни зависимости се отчита минимум, който показва затруднение на катодната реакция на отделяне на сребро. Вероятно тези затруднения са свързани с бързото изчерпване на Ag^+ . При достигане на -375 mV , токът отново нараства в резултат на редукция на сребро от тиосулфатен комплекс. В интервала -0.42 до -0.8 V токът запазва постоянна стойност, което е показател за дифузионен контрол на протичащата катодна реакция.

Стойностите на смесения потенциал на цементация на електродите Fe/Ag^+ с и без добавка от киселина (-0.45 и -0.46 V) попадат в началото на втория максимум на катодната зависимост.

Тези резултати показват, че при цементация на сребро върху желязо се извършва редукцията на среброто от тиосулфатни комплекси.

Единственото наблюдавано изключение е за разтвора с добавена телурова киселина. В този случай отлагането на сребро изглежда се извършва директно от Ag^+ отново под дифузионен контрол.



Фиг. 6.6. Потенциодинамични зависимости на сребърен електрод в отработен фиксажен разтвор без и с добавка на различни киселини

Получените зависимости във всички изследвани разтвори имат близък ход, както е показано на фиг. 6.6. От пресечната точка на ОСР със съответната поляризационна зависимост е определена плътността на тока на контактно отлагане (i_{dep}) на сребро върху сфери. Отчетените стойности за i_{dep} както и изчислените от тях скорости на отлагане на сребро, са представени в таблица 6.5. За целта е използван закона на Фарадей: $v_{Ag} = i_{dep} \cdot A M_{Ag} / F = i_{dep} \cdot 1,12 \cdot 10^{-3} [g \cdot s^{-1} cm^{-2}]$.

Таблица 6.5. Ток на контактно отлагане на сребро върху железен електрод от отпадни фиксажни разтвори без и в присъствие на различни киселини

	acid free	SO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	TeO_4^{2-}	Cl	IO_3^-	NO_3^-	PO_4^{3-}
$i_{dep}, A cm^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
$v_{cw}, g s^{-1} cm^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
$v_{cw}, mg h^{-1} cm^{-2}$	5.8	5.8	5.0	2.9	5.0	4.7	4.3	6.1

7. ИЗВЛИЧАНЕ НА СРЕБРО ОТ ОТРАБОТЕНИ ФОТОГРАФСКИ РАЗТВОРИ В МАГНИТНО - АСИСТИРАНИ СЛОЕВЕ ОТ ЖЕЛЕЗНИ ЧАСТИЦИ: Процеси без рециркулация на течната фаза

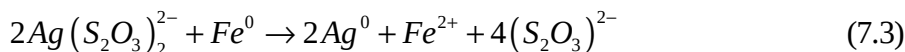
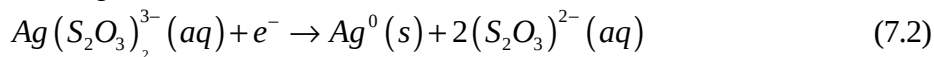
Някои от най-познатите методи за извличане на сребро от фиксажни разтвори са: електролиза и изместване с метали (цементация). Адсорбцията е алтернативен метод, използваща различни адсорбенти. Други методи, като третиране с водороден пероксид, мембранна сепарация и ензимни методи са също срещани в литературата.

При електролизата (с постоянен ток) се извличат около 98% от среброто в разтвора, но този метод е подходящ за богати на сребро разтвори и неподходящ когато отпадъчните разтвори съдържат сребро под $100 mg/L$. В този аспект, цементацията може да се комбинира с електролиза, като втора степен за извличане на останалите в разтвора сребърни йони.

Процесът на цементация изисква използването на активни метали в твърдо състояние, като желязо, мед или цинк, които в контакт с разтвор, съдържащ йони на благородни метали, като сребро и злато ги изместват от разтвора. Йоните на по-активния метал (твърда фаза) се отделят в разтвора (течна фаза), докато атомите на по-благородния участник в процеса ги заместват в твърдата фаза. Следователно, цементационната реакция е съставена от две електродни реакции -

редукционна реакция на йоните на по-благородния метал и йонизация на твърдия метал, отделян в разтвора.

Сребърните йони могат да изместват от разтвор много от широко разпространените метали, намиращи се в твърдо състояние. Цементация чрез желязо (стоманена вълна, железни частици, сфери или пластини) цинкови пластини, медни цилиндри са сред най-старите методи за извличане на сребро. В последно време беше показано, че цементация на сребро от тиосулфатни разтвори може да се извършва и с природен магнетит. Цементацията на сребро чрез желязо от тиосулфатни фиксажни разтвори се представя чрез:



Успешното провеждане на процеса е възможно при pH в диапазона 5–7.6. При най-често провежданата цементация с желязо, сребърните тиосулфатни комплекси в разтвора реагират с желязото под формата на стоманена вълна или частици. Желязото се отделя в разтвора, а среброто образува депозити, които са механично неустойчиви и могат да бъдат отделени от повърхността и да се утаят в разтвора. Коректно проведен, процесът може да намали концентрацията на среброто под 1 ppm в обработвания разтвор, при много ниска производствена цена.

В режим на неподвижен слой, повърхността на твърдата фаза не се променя и относителната скорост на флуида спрямо нея може да расте до точката, където реакцията е почти под кинетичен контрол, което е еквивалентно на техниките с ротиращ дисков електрод. В неподвижен слой, обаче, операциите са лимитирани отгоре от точката на минимална флуидизация, където движението на частиците е неконтролирано и неограничено в рамките на работния обем. В режим на флуидизация относителната скорост флуид-твърда фаза намалява по отношение на тази, която е била достигната в режим на неподвижен слой, но честите удари между частиците позволяват този недостатък да се компенсира и цялостното представяне на слоя, като контактното устройство за масопренос, да се повиши.

С прилагането на външно магнитно поле, магнитните тела от желязо, никел, или магнетит, в резултат на индуцирани сили на взаимодействие между тях, позволяват да се образува *метастабилна неподвижен слой* при скорости, по-високи от точката на минимална флуидизация в отсъствие на поле. Този режим на *задържана* (подтисната) *флуидизация* е познат като *магнитно-стабилизиран слой* (Magnetically Stabilized Bed (MSB)), при подход Magnetization FIRST. Когато съвместното действие на флуида и приложеното поле позволят съществуване на маргинален режим, точно след разрушаване на MSB, то са налице силни удари между частиците и големи относителни скорости флуид-твърда фаза (защото магнитното поле задържа магнитната фаза в работния обем). Това позволява всеки механично неустойчив депозит да бъде откъснат от повърхността на цементатора и увлечен от потока. При другия подход Magnetization LAST, магнитното поле се прилага върху предварително флуидизиран слой. С увеличаване интензивността на полето, движенията на частиците във флуида затихват и крайното състояние е неподвижен слой, наречен *замръзнал слой* (Frozen Bed), който се получава при интензивности достатъчно високи да имобилизират частиците върху опорната решетка (дъното на колоната).

Единствените публикувани изследвания, използващи магнитно-асистирани слоеве се отнасят за цементация на мед в слоеве от смеси желязо-цинк. Тези изследвания са проведени в напречно (по отношение на флуидния поток) магнитно поле, създадено от плоски железни полюси. Полето често се превключва с цел промяна на посоката, като по този начин се постига периодично разбъркване на частиците (периодично намагнитване), където при наличие на поле слойът е *магнитно замръзнал*, както при Magnetization LAST.

В таблица 7.2. е представено елементното съдържание на отработените фотографски разтвори.

Таблица 7.2 Състав на изходните фотографски разтвори, $pH = 6.4$

Елемент	Ag	Fe	Al	Cu	Ca
Съдържание mg / L	665.7	29.75	4.858	0.405	16.95

7.1. Периодични експерименти

Тези експерименти бяха проведени в колби, с обем на тиосульфатния разтвор 50ml и определено количество железни сфери, което позволява възпроизводимост на експериментите. Системата желязо-тиосулфат беше разбърквана чрез конвенционална лабораторна клатачна машина за 60 min при 220 rpm, с цел установяване ефективността на процеса на извличане на сребро, при предварително третиране на разтвора с различни киселини. Желязото беше поставяно в колби и след това разклащано на лабораторната машина с тиосульфатни разтвори, предварително третирани чрез добавяне на 1ml H_2SO_4 (0.1M, 1M, 2M, 1%, 2% и 5%) с цел промяна на pH. Стойността на pH варира в границите от 2.5 до 6.4.

След всяко третиране на разтворите, твърдата фаза беше отделяна чрез филтруване и насочвана за елементен анализ, както и за микроскопски наблюдения на депозитите. Пробите бяха взимани на всеки 10min и всяка експериментална точка, представяща концентрацията на среброто, беше определена като средноаритметична от 6 единични измервания.

Магнитно-асистираните експерименти бяха провеждани в експерименталната инсталация, показва на фиг. 5.1.

Използвани са два основни операционни подхода:

- *Magnetization FIRST*: частиците се зареждат в колоната с последващо прилагане на магнитното поле и флуидизация;
- *Magnetization LAST*: прилагане на полето върху предварително флуидизиран слой.

Бяха проведени и допълнителни експерименти, относно начина на зареждане на колоната и последващото подреждане на частиците, при включено магнитно поле, с цел оценка влиянието му върху процеса на цементация. Тази процедура създава силно разширени слоеве и структури с анизотропно подреждане на частиците в дълги агрегати със преференциални пътища за движение на флуида (bypass) между частиците.

7.2. Цементация на сребро

Цементацията на сребро беше изследвана в кратки експерименти продължаващи от 10 min до 30 min с почти еднакви количества тиосулфат, преминал през магнитния слой в колоната. Този подход, с непрекъснат поток, позволява да се контролира концентрацията само в две точки: на входа и на изхода на слоя. Тези две концентрации позволяват да се изчисли ефективността на извличане чрез прост интегрален баланс и обемните коефициенти на масопренос, при допускане на поток с идеално изместване.

Във всички експерименти, началната концентрация на сребро в разтвора беше еднаква, с цел създаване на сравними условия. Пробите са вземани както от изходния, така и от обработения разтвори.

При магнитно-асистираните експерименти бяха използвани два типа железни сфери:

- а) *натурални*, т.е. както са доставени от производителя, с малко количество масло върху повърхността им;
- б) *обезмаслени*, чрез промишлен разтвор, съдържащ NaOH, а след това активирани за 5 min в H_2SO_4 . Процесът на активация беше провеждан, защото беше установено, че (в лабораторните експерименти) обезмасляването пасивира слабо повърхността на сферите и намалява активността на желязото в процеса на цементация.

7.2.1. Периодични експерименти: предварително третиране на разтвора

Резултатите от периодичните експерименти са представени в таблици 7.3 и 7.4. Данните, отнасящи се до количествата на Ag^+ и Fe^+ в третираните разтвори, ясно представят как е преминала цементацията в резултат на наложените начални условия, свързани с обработка на желязната повърхност и промяната на pH чрез добавяне на киселини. След началните тестове, третирането със H_2SO_4 беше изоставено поради силна емисия на SO_2 и отлагане на среброто както върху сферите, така и върху стените на колбата, въпреки факта, че намаляването на

количеството Ag в разтвора е значително. В тези експерименти беше наблюдавано, че при третиране на тиосулфатния разтвор с телурова киселина се образуват депозити под формата на дендриди от повърхността на сферите в обема на течността. Освен това, тези резултати са най-добрите сред всички показани в таблица 7.4. Този подход е твърде екзотичен като предварително третиране на разтвора, защото доминиращия в литературата подход свързва контролирането на pH чрез добавяне на H_2SO_4 . От друга страна, тези експерименти проведени в мащабите на колби ясно показват, че третирането със H_2SO_4 трябва да бъде отхвърлено като подход когато трябва процесът да се развива в по-голям мащаб.

7.2.2. Кинетика на цементацията на сребро

Графиките на фиг. 7.2 представят еволюцията на концентрацията на среброто в разтвора. Тези данни ясно показват, че плавният намаляващ ход на кривите продължава до около $90min$ от началото на процеса. Пунктирите на фиг. 7.2 разделят този плавен период от времето през което някои депозити се отделят от повърхността на сферите. Отделените депозити формират нова свежа повърхност за цементация, което добре се илюстрира от понижаващия ход на кривите след този момент. Това поведение беше наблюдавано преди всичко със сфери А и В, и може да се свърже с недостатъчна повърхност, достъпна за цементация. Тази гледна точка е добре илюстрирана с данните, отнасящи се до сфери А. За разлика от тези случаи, при използване на сфери С, коментираното тук поведение не беше наблюдавано и изменението на концентрацията е плавно до $3h$ от началото на теста. Нанесената във фиг. 7.2 по-малка графика показва как уравнението от първи порядък корелира с данните в началните плавни участъци на кинетичните криви. Числовата информация, относно кинетиката на цементация, е показана в таблица 7.5. Тези данни показват, че при достъпна повърхност за цементация, както привидната скоростна константа $k' = k_{cem} (A_p/V_s)$ така и k_{cem} са твърде близки като стойности (виж данните относно сфери В и С). Скоростните константи определени за сфери А са около 3 пъти по-големи и този факт се свързва с ограничената повърхност, достъпна за цементация.

7.2.3. SEM наблюдения и елементен анализ на депозитите

Сканиращата електронна микроскопия (SEM) на сребърните депозити, получени при периодичните експерименти, бяха проведени с образци от сфери тип А (фиг. 7.3а). Фотосите от SEM показват, че депозитите имат почти регулярна гранулирана структура след $10min$ от началото на експеримента (фиг. 7.3b). След това депозитите се развиват като масивни формации (фиг. 7.3c) с доминираща грануларна структура. След $180min$ от началото на експеримента (фиг. 7.3d) в някои области съществуват гранулирани структури, а в други се формират блокове с пукнатини поради нарасналото количество на цементираното сребро. Отсъствието на дендриди върху повърхността на образците е ясна индикация, че преносът на маса се извършва почти при кинетичен контрол с минимизирано (в резултат на интензивното разбъркване) външно дифузионно съпротивление в близост до междуфазовата граница желязо-флуид. Тези резултати и елементният анализ проведен чрез EDS (виж в таблица 7.6) са ясна индикация, че цементацията в слой от железни частици, с високи относителни скорости, ще бъде ефективна масопреносна операция. Освен това, магнитното асистиране позволява условията за високи относителни скорости да бъдат създадени чрез увеличаване интензивността на полето и промяна в подреждането на частиците.

7.2.4. Слой частици в колонен апарат: ефект на началното подреждане на сферите

Отчитайки опита от периодичните експерименти с колби, тези със слоеве от железни сфери бяха проведени без предварително третиране на тиосулфатния разтвор с киселини. Променяни са само вида на използваните сфери, т.е. естествени и активирани/обезмаслени (виж таблица 7.7). Повечето от експериментите продължават $10min$, но при някои опити с ниски обемни дебити, времето за опита беше продължено до $30min$.

Таблица 7.3 Влияние на третирането със сярна киселина върху извличането на сребро (железни сфери А)

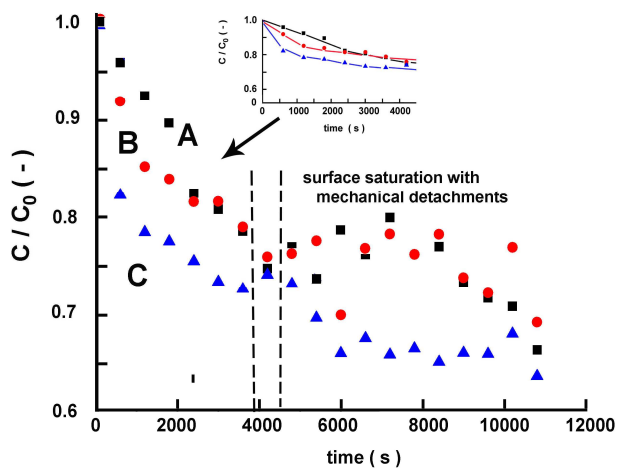
Образец	Сфери (g) (5spheres)	H_2SO_4 третиране (1 ml към р-р на тиосульфат)	pH	Време за експозиция (min)	Ag (mg / L)	Ag извличане %	Fe (mg / L)
S0	0		6.4	0	615.1	-	10.25
Не-обезмаслени железни сфери А							
		Концентрирана H_2SO_4 (1 ml към р-р на тиосульфат)					
S1	38.21		6.4	60	432.8	29.63	102.6
S2	38.23		4.0	60	312.8	49.1	98.7
S3	38.21		3.2	120	127.2	79.32	1967
S3	38.21		6.3	120	160.6	73.89	1822
Обезмаслени железни сфери А							
S4	38.22	0.1M	6.4	60	499.3	18.82	257.8
S5	38.23	1M	4.0	60	499.3	18.82	754.7
S6	38.24	2M	3.2	60	500.1	18.69	855.1
S7	38.20	1%	6.1	60	517.0	15.9	301.9
S8	38.17	2%	6.1	60	491.0	20.17	318.6
S9	38.20	5%	5.9	60	526.0	14.48	400.1

Таблица 7.4 Ефект на третирането с киселина върху извличането на сребро (железни сфери А)

Образец	Сфери (g) (5spheres)	Третиране (1 ml към р-р на тиосульфат)	pH	Време за експозиция (min)	Ag (mg / L)	Ag извличане %	Fe (mg / L)
S0	0		6.4	0	615.1	-	10.25
Обезмаслени железни сфери А							
S4	38.20	H_2SO_4	6.4	60	499.3	18.82	257.8
S5	38.25	H_2SeO_4	6.2	60	495.7	19.41	200.1
S6	38.19	HIO_3	6.2	60	502.0	18.37	175.1
S7	38.22	$Te(OH)_6$	6.1	60	338.2	45.01	168.3
S8	38.18	HCl	6.2	60	452.5	26.43	163.4
S9	38.24	NHO_3	6.2	60	496.5	19.28	187.5

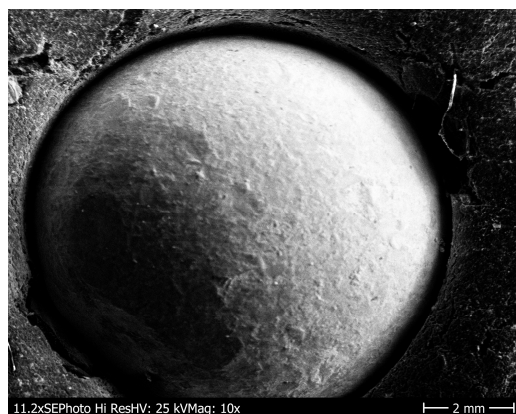
Таблица 7.5 Резултати свързани с кинетиката на цементация на сребро в периодични експерименти

Сфери	Маса (g)	Приблизителна повърхност за контакт * (m^2)	$k' = k \left(A_p / V_s \right)$ (s^{-1})	k (m / s)
А	0.3714 (5 spheres)	28.613×10^{-6}	3.666×10^{-4}	6.880×10^{-5}
В	0.3714 (52 spheres)	87.0119×10^{-6}	5.354×10^{-4}	2.2718×10^{-5}
С	0.3714 (320 spheres)	137.557×10^{-6}	5.221×10^{-4}	2.030×10^{-5}
* - изчислена на базата на средния диаметър на сферите; $k' = k \left(A_p / V_s \right)$ привиден коефициент; $V_s = 50ml$; $pH = 6.4$, $T = 23^\circ C$				

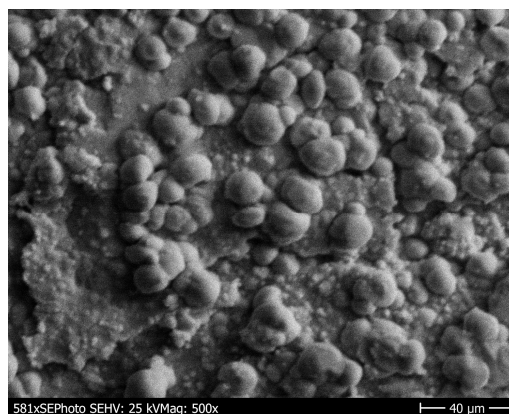


Фиг. 7.2. Кинетични експерименти за периодична цементация на сребро със всички типове железни сфери, използвани в експериментите.

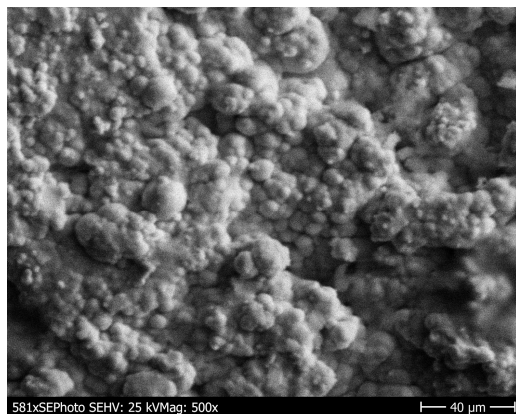
Допълнителна информация е предоставена в таблица 7.5



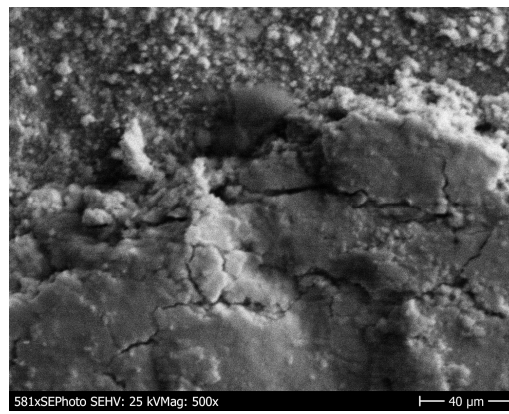
a)



b)



c)

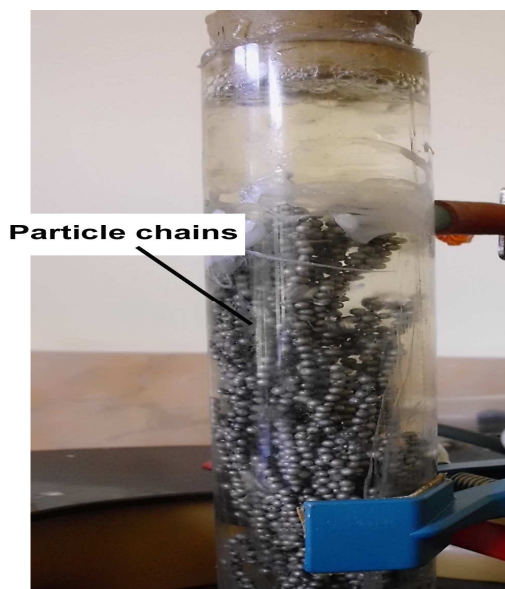


d)

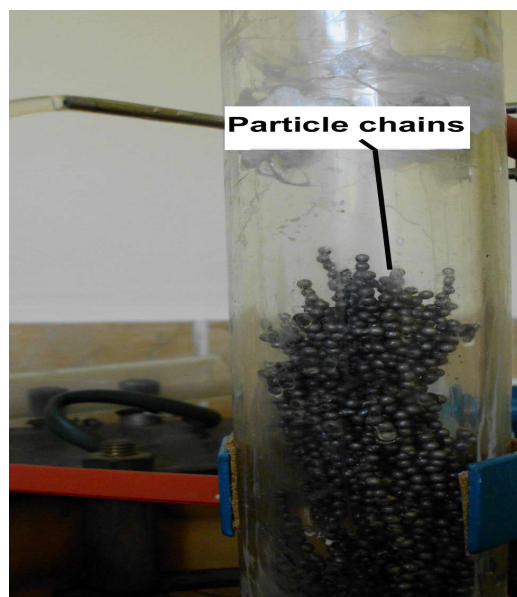
Фиг. 7.3. SEM фотографии на депозити на сребро върху железни сфери А при периодична цементация. Данните свързани с елементния анализ, са представени в таблица 7.6

Таблица 7.6 Елементен анализ на депозитите определени чрез EDS (отнасят се за SEM фотографии на фиг.7.3 (Сфери А))

Елемент	Концентрация (% Wt)		
	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Na	0.49	<0.01	
Mg	0.09	<0.01	<0.01
Si	0.06	<0.01	<0.01
P	<0.01	<0.01	<0.01
S	0.65	0.42	1.11
Ag	98.71	99.57	98.83
Cd	<0.01	<0.01	<0.01
EDS method with beam energy of 25keV and current of the sonde (probe) = 2.10^{-9} A			



a)



b)

Фиг. 7.4. Структури от железни сфери образувани при подхода Magnetization FIRST-Solids LAST mode

а) Силно разширен слой от агрегати и преференциални канали на флуида между тях, опит 7

б) Слой образуван от агрегати и с умерено разширение използван в опит 8

Тъй като коректното провеждане на процеса на масопренос зависи от наличната контактна повърхност флуид-твърда фаза, осигурена от подреждането на частиците в слоя, ние използвахме няколко подхода за осветляване на тази съществена част на провежданите експерименти, а именно:

1. **Режим на неподвижен слой (Fixed bed regime (FB)).** Този подход означава използване на начален слой от железни сфери, образуван без прилагане на магнитно поле; слойът има почти изотропна структура и работи под точката на минимална флуидизация.

2. **Неподвижни структури от агрегати (Fixed structures of chains (FSC)),** получени при зареждане на сферите в колоната при включено магнитно поле. Този подход води до образуване на изтеглена по силовите линии структура с много канали между агрегатите (фиг. 7.4).

3. **Режим на магнитно-стабилизиран слой (MSB regime)** при използване на подхода Magnetization FIRST, стартирайки от **FB** и последващо увеличаване на скоростта на флуида.

Данните от експериментите с **FB** и **FSC** с най-големите сфери А са представени в таблица 7.7.

7.2.5. Влияние на скоростта на флуида и времето за провеждане на процеса

Ефектът на скоростта на флуида при режим **FB** без прилагане на магнитно поле не може да се отчете ясно (опити 1-3) ако само извличането на сребро е взето като оценка на ефективността на процеса. Два експеримента (2 и 3), проведени при една и съща скорост на флуида, демонстрират практически еднаква степен на извличане на среброто. Резултатът от експеримент 1 е практически 3 пъти по-висок от този на експеримент 2, но е проведен за 3 пъти по-дълго процесно време.

7.2.6. Влияние на полето при постоянна скорост на флуида: режим *FB*

Тъй като, много често, когато се използва магнитно поле при конвенционални химически процеси, възниква въпросът: дали полето влияе върху процесите на пренос на заредени йони във флуида чрез пондеромоторни сили и какъв е неговия принос към цялостното провеждане на масопреносния процес? Поради тези въпроси, някои експерименти (4, 5 и 6) бяха проведени при постоянна скорост на флуида, но при различни интензивности на полето при подход Magnetization FIRST. Резултатите в таблица 7.7 сочат, че извличането на сребро се увеличава от 9.26% до 11.25% , при увеличаване на интензивността на полето от 8.24 kA/m до 41.2 kA/m , съответно.

Таблица 7.7. Цементация на сребро върху железни сфери А в колона и асистирана от аксиално магнитно поле.

Влияние на начина на подреждане на частиците в колоната. $pH = 6.4$, $T = 23^\circ C$

Опит (режим)	Сфери (g)	Височина на слоя (mm)	Продължи- телност (min)**	Дебит (ml / s)	Третиран разтвор ml	H kA/m	Съдържание на изходния разтвор C_0		Съдържание на третирания разтвор C_{final}		Извличане на сребро	
							Ag mg / l	Fe mg / l	Ag mg / l	Fe mg / l	η (%)	M_{Ag} (mg)
1 (FB)	420*	45	30 (10)**	0.469	8457	0	582.8	48.365	378.7	136.45	35.02	1726.07 (575.35)
2 (FB)	420*	45	17 (10)	11.764	12000	0	582.8	48.365	531.8	107.0	8.75	612.0 (360)
3 (FB)	420*	45	10	11.764	5000	0	582.8	48.365	532.45	83.35	8.63	251.75
4 (FB)	420	45	11	8.333	5500	8.24	582.8	48.365	528.8	74.19	9.26	297.0
5 (FB)	420	45	11	8.333	5500	20.6	582.8	48.365	523.0	75.2	10.26	328.9
6 (FB)	420	45	11	8.333	5500	41.2	582.8	48.365	517.2	83.75	11.25	360.8
7 (FSC)	420	220	19 (10)	8.333	9500	37.08	582.8	48.365	563.25	68.16	3.35	185.725 (97.75)
8 (FSC)	420	150	10	8.333	5000	20.6	542.5	65.73	488.6	92.25	9.93	269.5
9 (FSC)	420	110	13 (10)	8.333	6500	8.24	542.5	65.73	440.1	114.5	18.87	665.56 (511.96)
* обезмаслени и активирани сфери (опити 1-3); ** - в скоби: изчислена ефективността; опити 4 - 9 използват изходни (не.обезмаслени сфери) spheres; $\eta = (C_0 - C_{final}) / C_0$												

Следователно, има забележим ефект на изменението на интензивността на полето, но поради факта, че скоростта на флуида беше избрана да бъде съответстваща на режима на неподвижен слой (преди настъпването на MSB), този резултат може да бъде отнесен към магнито-хидродинамичните ефекти и по-интензивно разбъркване, което в крайна сметка намалява дифузионното съпротивление. Във всеки случай, ние не очакваме това повишение в извличането на сребро да е в резултат на пондеромоторни Лоренцови сили защото интензивността на полето е твърде ниска и лимитирана от горе от точката, където не могат да се осъществят деформации на слоя под действие на флуидния поток. Очевидно, приносът на такива магнито-хидродинамични ефекти трябва да бъде оценявано чрез твърде комплексната топология на магнитно поле, съществуващо вътре в слоя от сфери.

7.2.7. Ефект на подреждането на частиците в колоната: *режими FB и FSC*

Когато процесът на цементация се провежда при промяна в интензивността на магнитното поле в диапазона, съответстващ на експерименти 4, 5 и 6, но при зареждане на частици, следващи операционния подход Magnetization FIRST-Solids Last, то ефективността на извличането на сребро от разтвора спада. Най-силното поле приложено в тези експерименти (опит 7) създава слой с височина 220 mm със същото количество железни сфери, използвани в предходните експерименти и е изтеглен по цялата височина на колоната. В този случай, слойът се състои от дълги агрегати от сфери с преференциални пътища за флуида между тях (фиг. 7.4a). Тази конфигурация намалява реалната контактна повърхност твърда фаза-течност и практически малка част от сферите участват в процеса на цементация.

При използване на зареждане на частиците по метода Magnetization FIRST-Solids Last, намаляването на интензивността на полето, води до формиране на структури с по-малка височина и намалена възможност за образуване на изтеглени агрегати. При опит 9, само горната част на слоя се организира като агрегати (фиг.7.4b) и целият слой е практически два пъти по-нисък от този при опит 7, независимо от факта че количеството на железните сфери е същото. В резултат на така получената структура, създаването на преференциални пътища за потока са намалени, а реалната контактна повърхност се увеличава, което води до увеличаване на добива на сребро от разтвора с около 6 пъти (от 3.35% до 18.87%).

Количествата извлекено сребро в тези експерименти (изчислени чрез масов баланс) са представени в последната колона на таблица 7.7. Тези данни дават информация, че екстремни стойности на извлекено сребро се наблюдават при използване на неподвижни структури от сфери: опит 1 (FB) и опит 9 (FSC), и двата проведени при 10 min процесно време (тези данни са с плътен шрифт).

7.2.8. Депозити на сребро при работа в FB и FSC

Фотографиите на сребърните депозити представени на фиг. 7.5 дават информация за следното:

а) депозитите от сребро в режим на неподвижен слой (**FB**), опити 1 и 2, са острови върху повърхността на сферите заобиколени от оксиди. Тези депозити изглеждат гладки без никакви специфични особености върху повърхността (виж фиг. 7.5a,b). Само при високи интензивности на полето (виж фиг. 7.5c) при опит 3, се наблюдават малки грануларни структури;

б) депозитите, формирани при Magnetization FIRST в условия на неподвижен слой, при увеличаване на интензивността на полето, но при постоянна скорост на флуида (опити 4, 5, 6) не са с гладки повърхности и се появяват фини депозити (виж фиг. 7.5c). Петната от корозия остават непокрити със сребро. При тези експерименти не бяха наблюдавани други ефекти на полето върху отложените депозити;

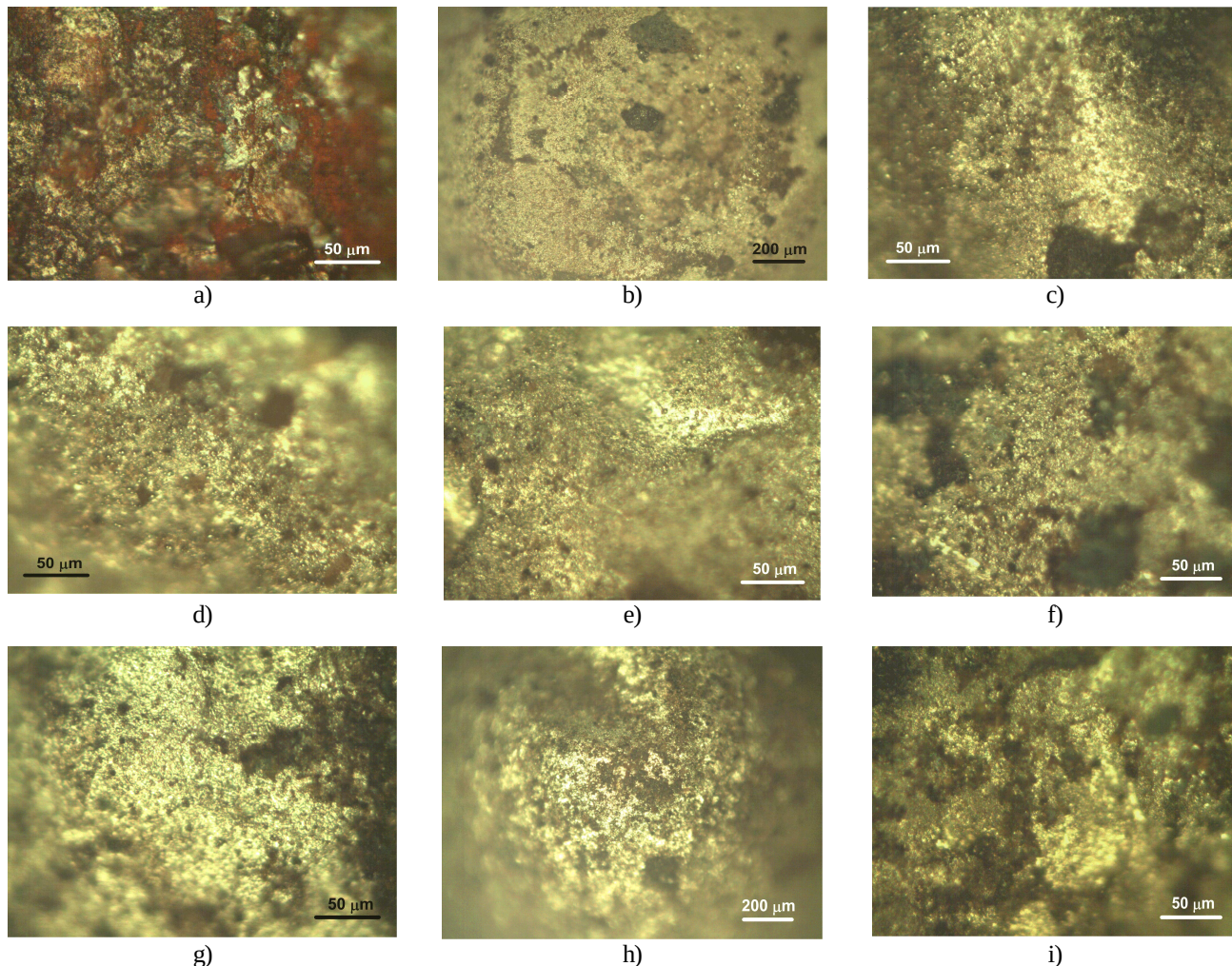
с) експериментите с неподвижни структури от агрегати (**FSC**) сочат лошо представяне при провеждане на масопреноса (опити 7, 8 и 9): депозитите са почти гладки, когато се прилага поле с ниска интензивност (фигури 7.5h,i) и с грануларни формации при силни полета (фиг. 7.5g).

Тези наблюдения дават информация само какъв тип от депозити се формират при условията, създадени при проведените експерименти, но все пак някои изводи могат да бъдат направени:

1. Ниските и умерени интензивности на полето позволяват образуването на депозити с гладки и блестящи повърхности. Подобни гладки повърхности бяха наблюдавани и при периодичните експерименти в колби (без магнитно поле) при големи контактни времена ($> 90 \text{ min}$).

2. При високи интензивности на полето се образуват фини грануларни структури (като тези, при периодичните експерименти с кратки контактни времена и отсъствие на магнитно поле).

Основните изводи от експериментите с неподвижни структури (FB и FSC) са, че при нарастване на скоростта на флуида през слоя, нараства и количеството на цементираното сребро.



Фиг. 7.5. Депозити на сребро получени при различни експериментални условия.

Повече детайли са представени в таблица 7.7

- а) Изходни сфери с острови на кородирала повърхност; б) Депозити на сребро в отсъствие на поле, но с променяща се скорост на потока опит 2; в) Депозити на сребро в отсъствие на поле, но с променяща се скорост на потока опит 3;
- д) Депозити на сребро при фиксирана скорост на потока, с приложено магнитно поле върху неподвижен слой (FB) опит 4;
- е) Депозити на сребро при фиксирана скорост на потока, с приложено магнитно поле върху неподвижен слой (FB) опит 5;
- ф) Депозити на сребро при фиксирана скорост на потока, с приложено магнитно поле върху неподвижен слой (FB) опит 6;
- г) Депозити на сребро при фиксирана скорост на потока, но с подреждане на частиците в неподвижни структури от агрегати (FSC) опит 7; в) Депозити на сребро при фиксирана скорост на потока, но с подреждане на частиците в неподвижни структури от агрегати (FSC) опит 8; и) Депозити на сребро при фиксирана скорост на потока, но с подреждане на частиците в неподвижни структури от агрегати (FSC) опит 8

7.2.9. Ефективност на извличане на сребро: анализ на резултатите

Използването на сфери С позволява да се изследват възможностите на различни операционни режими (режими на флуидизация):

а) **Флуидизиран слой** в отсъствие на магнитно поле, позволяващ да се създаде сравнителна база за изследване на ефектите при магнитно-асистираните слоеве;

б) **Магнитно-стабилизиран слой (MSB)** при подход Magnetization FIRST, при който магнитното поле се прилага върху изходния неподвижен слой, а флуидизацията се провежда след това;

с) **Замръзнал слой (Frozen bed)** с подхода Magnetization LAST mode. При този подход магнитното поле се прилага върху предварително флуидизирани слоеве и увеличаването на интензивността на полето води до агрегиране на частиците, потискане на движенията в слоя и формиране на краен *замръзнал слой* върху дъното на колоната при високи интензивности.

Изследванията бяха проведени като къси по време масопреносни експерименти, при отворена верига на потока, с измерване концентрацията на среброто на входа и изхода на колоната. Основната мотивация за извършване на къси по време експерименти беше:

1. късият по време експеримент позволява цялата повърхност на желязото да бъде свободна (свежа) без депозити, влияещи на цементицията, за разлика от случаите с дълго процесно време;
2. структурата на слоя в отбелязаните по-горе режими, със свежа повърхност на желязото, позволява да се оцени влиянието на структурата на слоя, създадена при съвместното действие на флуидния поток и асистирещото поле.

Резултатите от тези експерименти са представени в таблица 7.8. Информацията показва, че максимални ефективности η в добива на сребро се постигат в режим на флуидизация (опит 10), режим на MSB (опит 15) и в замръзнал слой (опити 17, 18 и 19). Опитите с MSB сочат максимум при ефективността на извличане на сребро при опит 15. Общото между всички тези експерименти е високата скорост на флуида през неподвижни структури от частици, в резултат на приложеното магнитно поле.

Резултатите, получени при опит 15 в режим на MSB сочат, че при умерено разширение на слоя от около 25% се постигат по-добрите резултати при извличане на среброто. Увеличаването на височината на слоя до 1.5 (опит 16) от височината на изходния слой води до намалена ефективност, което може да се отдаде на байпас на флуида през образуваните канали, независимо от факта, че имаме голяма относителна скорост флуид-желязна повърхност. По-малкото разширение на слоя, от около 12% (опити 12-14), от друга страна, не позволява напълно да се развие необходимата контактна повърхност.

Структурата на замръзвания слой има силно развита контактна повърхност поради предварителната флуидизация и възможността да се постигне почти пълно ориентиране на частиците по силовите линии, без получаването на пукнатини, каквито се наблюдават при силно разширените MSB (опит 16). Резултатите получени с опит 15, 18 и 19 са сравними.

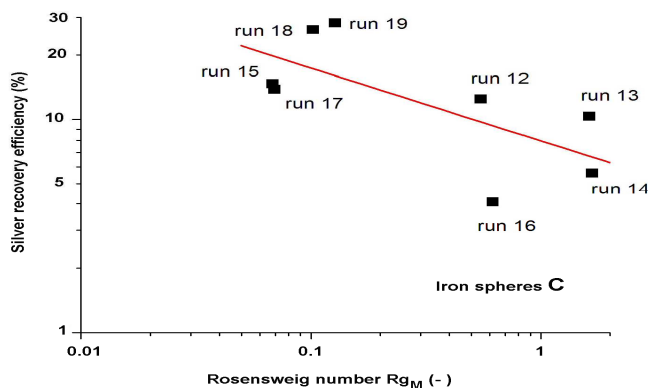
Независимо че тези експерименти са къси по време, те позволяват да се види какви структури на слоя (и съответния работен режим) са необходими, за да се създаде процес на извличане на сребро с висока ефективност. Ефективността на извличане, получена в режим на *замръзнал слой* е най-висока, в сравнение с представянето на другите два изследвани режима, поради по-високите коефициенти на масообмен.

7.2.10. Ефективност на извличане на среброто: корелация на резултатите

Резултатите показват, че ефективността на сепарационния процес зависи от структурата на слоя създадена в резултат на съвместното действие на флуидния поток и магнитното поле. С цел да се корелират числените резултати, ефективността на разделяне η беше мащабирана спрямо числото на Розенцвайг $Rg = \mu M^2 / \rho_L U^2$, където M е намагнитеността на частиците. Числото на Розенцвайг е мярка за конкурентното действие на деструктивното действие на флуидния поток върху контактите между желязните сфери и стабилизиращото действие на магнитното поле. Отчитайки условията на проведените експерименти ние използваме модифицираната версия $Rg_M = \mu_0 M_s H / \rho_L U^2$. Данните са апроксимирани с линейна зависимост: $\eta \approx 7.942 Rg_M^{-0.349}$.

Графиката на фиг. 7.6 показва основната тенденция в проведените експерименти, независимо от недостатъчния брой експериментални точки. Най-високо разположените точки (опити 18 и 19) съответстват на режима на *замръзнал слой*. По-близките точки (опити 15 и 17) са тези, при които имаме най-добро представяне на магнитно-стабилизиращия слой. Независимо от разликите в подходите за получаване на *замръзнал слой* и MSB, знаменателят на числото на Розенцвайг Rg_M е нечувствителен и стойностите, съответстващи на тези два режима са близки. Урокът от тази графика е прост и директен: високата стабилност на контактите между частиците в резултат на нарастване на интензивността на полето осигурява възможност за високи работни скорости през

неподвижната структура на слоя, което от гледна точка на масопреноса означава: висока относителна скорост флуид-твърда фаза, ниско външно дифузионно съпротивление и работа, почти при кинетичен контрол на процеса в близост до междуфазната повърхност.



Фиг. 7.6. Ефективност на извличане на сребро като функция на числото на Розенцвайг. Изходните числени данни са представени в таблица 7.8.

Апроксимиращата линия представя зависимостта:

$$\eta \approx 7.942 Rg_M^{-0.349}$$

7.2.11. Ефективност на извличане на среброто: обменен коефициент на масопренос

Тъй като, на практика, имаме реактор с неподвижен слой, контролиран с външно магнитно поле, формализмът в представянето на резултатите за масопреноса позволява да се изчисли обменният коефициент на масопренос, дефиниран чрез:

$$\ln \left(\frac{C_{inlet}}{C_{outlet}} \right) = (ka_s) \frac{\text{crosssectional area} \times \text{bed depth}}{\text{fluid flowrate}} \quad (7.7)$$

Този модел пренебрегва аксиалната дисперсия в слоя и дефиницията на коефициента на масообмен (m/s) и чрез уравнение (7.7) отчита едновременно приносите на дифузията и конвекцията. Ситуацията при магнитно-асистираните слоеве е по-сложна защото слоевете са структури, деформируеми от флуидния поток и с подреждане на частиците, наложено от ориентацията на полето (интензивитета). Въпреки това, опростеният модел (7.7) позволява да бъде направена по-ясно оценката на ефективността на извличане в различните режими при цементация на сребро върху железни сфери.

Всички опити, представени в таблица 7.8, съответстват на неподвижни слоеве с различно подреждане на твърдата фаза (подреждане на частиците) в резултат на ориентиращото действие на полето. Често дефиницията (7.7) се използва за изчисляване на масопреносния коефициент k (m/s) в обикновени насипни слоеве, където реалната контактна повърхност a_s (m^2/m^3), достъпна за масопренос е известна. Масопреносният коефициент k зависи от скоростта на потока флуид. При магнитно-асистираните слоеве, обаче, на всяка стъпка от промяната на флуидния поток (при дадена интензивност на полето) или при промяна на интензивността на полето (при фиксирана скорост на потока) имаме различни контактни повърхности. Следователно, ние можем да изчислим само произведението ka_s (s^{-1}), познато като *обменен коефициент на масопренос*.

За изчисление на ka_s бяха използвани резултатите, представени в таблица 7.8 и двете графични представяния (фиг. 7.7a,b), илюстрират неговите промени в съответните режими на работа. Първата графика на фиг. 7.7a свързва стойностите на ka_s с ефективността на разделяне η . Тази графика е специално направена, за да покаже, че повишаването на ефективността на разделяне η съответства на нарастване на обменния коефициент на масообмен ka_s . Освен това, изводите направени на базата на числените стойности от таблица 7.8 се илюстрират много добре от рязкото нарастване на ka_s в режима на *замръзнал слой*. Обемният коефициент на масообмен при умерено разширените MSB са с по-ниски стойности и само при опит 15 ние имаме стойност, сравнима с тези при *замръзнал слой*. Този факт може да бъде свързан с нарастване както на флуидния поток, така и на специфичната контактна повърхност.

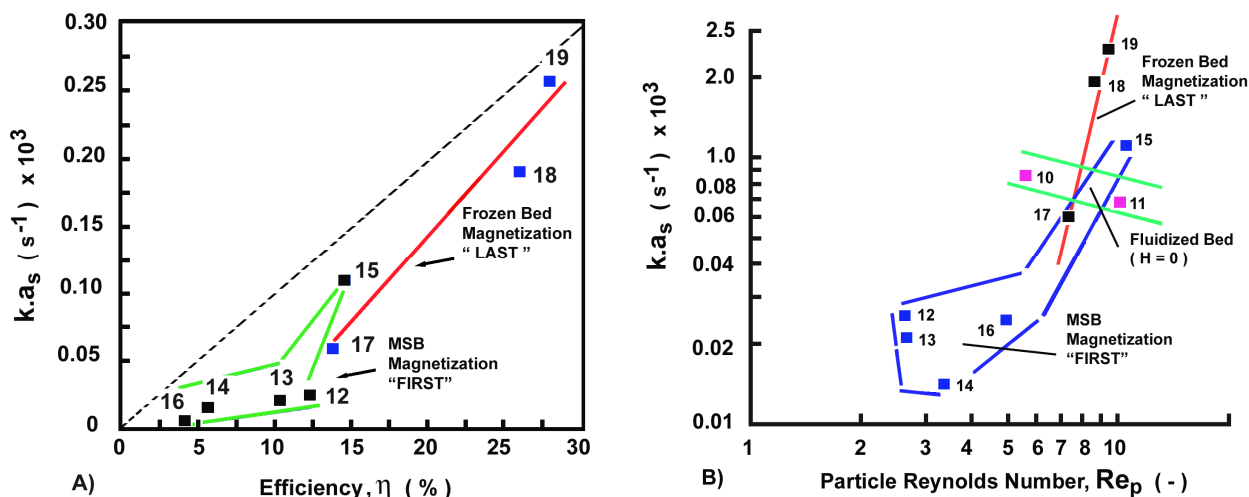
Таблица 7.8 Краткотрайни експерименти за цементация на сребро върху железни сфери *C в колона асистирана от магнитно поле.

Влияние на работния режим. $pH = 6.4; T = 23^{\circ}C$

Опит	Сфери (g)	Височина на слоя (mm)	Продължител ност (min)**	Дебит ml / s	Приведена скорост U , (m/s)	$\frac{U}{U_{mf} (H = 0)}$	H kA/m	$C_{final} (Ag)$ (mg / l)	Извличане на сребро		$C_{final} (Fe)$ (mg / l)
									η (%)	M_{Ag} (mg)	
								Treated solution			
Флуидизиран слой, H=0 (изходна височина, 40mm) $C_0(Ag) = 447.0mg / l$; $C_0(Fe) = 42.67mg / l$											
10	233	50	5	23.28	0.01683	2.12	0	355.5	20.46	1108.44	45.68
11	349	60	5	40.4	0.03216	4.04	0	394.3	11.78	367.75	44.66
MSB (Magnetization FIRST), изходна височина = 40 mm, $C_0(Ag) = 397.5mg / l$; $C_0(Fe) = 48.12mg / l$											
12	233	45	10	10.76	0.008566	1.080	2.060	348.1	12.42	524.03	50.29
13	233	45	10	10.84	0.00863	1.088	6.18	356.4	10.33	267.03	50.15
14	233	45	10	13.79	0.01098	1.38	10.3	375.2	5.61	184.508	50.31
15	233	50	10	43.196	0.03439	4.336	4.12	339.2	14.66	1510.309	51.45
16	233	60	10	20.26	0.01613	2.034	8.24	381.3	4.07	196.662	49.93
Frozen Bed (Magnetization LAST), изходна височина = 40 mm, $C_0(Ag) = 359.0mg / l$; $C_0(Fe) = 50.18mg / l$											
17	233	50	5	30.25	0.02408	3.036	2.060	309.4	13.8	449.59	58.28
18	233	45	10 (5)**	35.27	0.02808	3.540	4.12	264.9	26.21	1991.21 (995.60)	59.24
19	233	40	5	38.68	0.03079	3.882	6.18	257.9	28.16	1173.099	59.95
* изходни (не обезмаслени сфери) spheres във всички експерименти; $\eta = (C_0 - C_{final}) / C_0$;											
**- в скоби: изчислена ефективност; данните отговарящи на опитите с най-висока ефективност на извличане на сребро са с плътен шрифт.											

Анализирайки данните получени за режим MSB, ние трябва да отчетем, че разширението на слоя е възможно в тясна зона на изменение на скоростта на флуида над точката на минимална флуидизация и определена от интензивността на приложеното поле. Оптималното разширение на слоя е в диапазона 1.1–1.3, което не позволява да се получат големи относителни скорости флуид-твърда фаза (виж таблица 7.8, където работните скорости на *замръзнал* слой са около 3 пъти по-високи от тези в режим на MSB). Данните в таблица 7.8 сочат, че около 30% увеличение на скоростта на флуида от опит 17 до опит 19 резултира в почти 5 пъти увеличение на масопреносния коефициент ka_s : от около $0.059 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ до $0.25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, съответно. Това потвърждава нашите предишни заключения, а именно:

- външното дифузионно съпротивление може да бъде контролирано чрез промяна в скоростта на потока и адекватно подреждане на твърдата фаза, чрез прилагане на магнитно поле;
- трябва да се отбележи, че режимите на MSB и *замръзнал слой* имат различни структури и диапазони на изменение на флуидния поток, което в крайна сметка, води до различни масообменни характеристики;
- следователно, режимът на работа трябва да бъде избран внимателно преди да се проведе процесът на цементация.



Фиг. 7.7. Обмен коефициент на масопренос

- а) Обемният коефициент на масопренос спрямо ефективността на извличане
 б) Обемният коефициент на масопренос като функция на числото на Рейнолдс

Бележка: Пунктираната линия на диагонала във фиг. 7.7а е добавена само за по-добро визуално представяне на данните. И на двете фигури, цветните линии само апроксимират областите, съответстващи на различните режими. Плътните линии през експерименталните точки на опити 17, 18 и 19 не са в резултат на регресионен анализ, а само показват основната тенденция: ka_s расте с увеличаване на скоростта на потока.

7.3. Изводи

Основните резултати от тези изследвания са:

1. извличането на сребро чрез цементация върху желязо се влияе от предварителното третиране на разтвора с киселина, независимо че pH остава в границите 6.1–6.4. Това се отразява върху скоростта на растеж и формата на депозитите върху желязната повърхност;
2. структурата на слоя, където желязото се използва като структурен елемент за организиране на насипни слоеве в колонни апарати, играе основна роля за ефективното провеждане на цементационния процес. Големи агрегати и строго преференциални пътища на потока между тях са нежелани, защото такива структури намаляват достъпната контактна повърхност. Предпочитаните режими са умерено разширени MSBs (подход Magnetization FIRST) и FB (подход Magnetization LAST). Двата предпочитани режима съответстват на близки по стойност числа на Розенцвайг. Ефективността на извличане намалява с понижаване стойността на числото на Рейнолдс. *Замръзваният слой*, демонстрира с около 5 пъти по-високи масопреносни коефициенти от MSB;

3. във всеки случай, нарастването на скоростта на флуида води до увеличаване количеството извлечено сребро, поради намаляване на външното масопреносно съпротивление, независимо от образуваната структура на подреждане на частиците в слоя. Това добре се илюстрира чрез експериментите, проведени в *замръзнал слой*;

4. резултатите дават информация за потенциала на магнитно-асистираните слоеве за извличане на сребро от отработени разтвори чрез използване на процеса на цементация, но те не могат да се ограничат само до този специфичен случай, и до някаква степен, тези резултати са приложими за други процеси от този тип.

8. ИЗВЛИЧАНЕ НА СРЕБРО ОТ ОТРАБОТЕНИ ФОТОГРАФСКИ РАЗТВОРИ В МАГНИТНО - АСИСТИРАНИ СЛОЕВЕ ОТ ЖЕЛЕЗНИ ЧАСТИЦИ: Процеси с рециркулация на течната фаза

Тази част представя продължаващи изследвания върху цементацията на сребро в магнитно-контролирани слоеве. Изследването има за цел да покаже ефективността на различните режими на магнитно-контролираните слоеве при продължително третиране на разтворите и промяната във времето на техните масообменни характеристики.

Основният акцент е върху използването на дълги процесни времена, с рециркулация на течната фаза и продължителната работа на магнитно-контролираните слоеве, отчитайки всички постигнати до сега резултати като база за сравнение.

8.1. Експерименти с магнитни слоеве. Основните усилия са концентрирани върху цементация на сребро в условия на:

- **Неподвижен слой** (*Fixed bed*) в отсъствие и с прилагане на магнитно поле. Тези експерименти се отнасят за неподвижни слоеве с почти изотропно подреждане на железните сфери и работа под точката на минимална флуидизация;
- **Флуидизиран слой** (*Fluidized bed*) в отсъствие на магнитно поле;
- **Магнитно стабилизиран слой** (*Magnetically stabilized beds, MSB*) при подход Magnetization FIRST;
- **Замръзнали слоеве** (*Magnetically Frozen Beds*) при подход Magnetization LAST.

Цементацията на сребро е провеждана в експерименти, продължаващи *90 min* с рециркулация на ограничено количество тиосульфат (*15L* във всички) през слой от железни сфери с начална височина *40 mm*. Средната концентрация на сребро в разтвора е отчитана през интервали от *15 min*. Както железните сфери, така и обработваните тиосульфатни разтвори са използвани в експериментите без предварително третиране с киселини.

8.2. Резултати

8.2.1. Макрокинетика на цементацията в режим на рециркулация

Коректното представяне на масопреноса зависи от съществуващата контактна повърхност флуид-частици, при различните подреждания в обема на магнитно-контролираните слоеве.

Изменението на концентрацията на сребро в разтвора, е представено на фиг. 8.1. Тук могат да се направят следните коментари:

- **При неподвижния и флуидизирания слой**, показаните резултати носят класическа информация за контролирани чрез конвекция повърхностни реакции и по-точно контрол на външното дифузионно съпротивление. Резултатите представени на фиг. 8.1a ясно показват, че с нарастване на числото на Рейнолдс $Re_p = U d_p / \nu_f$, като параметър на всяка крива, ефективността на слоя намалява. Този ефект най-ясно се демонстрира от данните, отнасящи се за флуидизиран режим на слоя. По-точно, с увеличаване на скоростта на потока, относителната скорост флуид-частици намалява и най-накрая, когато скоростта на свободно падане стане равна на скоростта на флуида, частиците се изнасят с потока от колоната. Намаляването на относителната скорост флуид-частици означава нарастване на външното дифузионно съпротивление на масопреноса. Поради тази причина, точките, съответстващи на по-големите числа на Рейнолдс представят по-

бавно намаляващата (с времето) концентрация на среброто в разтвора. При представените на фиг. 8.1 данни, разположението на кривата, съответстваща на $Re_p = 8.72$ потвърждава тази гледна точка и е разположена над тези, получени при други два експеримента във флуидизиран режим ($Re_p = 7.27$, експ. 4 и $Re_p = 7.70$, експ. 5). Условията при тези два експеримента са близки и разликите могат да се свържат с някои експериментални неопределености при измерване концентрацията на среброто.

Таблица 8.1. Условия в експерименти по цементирането на сребро върху желязо, в режим на рециркулация на течната фаза

B)

№	Time (s)	$C_{Ag}(t)$ (mg/L)	Fe (mg/L)	η_{Ag}	N_{rec}
Exp. 006: Fluidized bed:					
$M_{Fe} = 232g$ $V_M = 200mL$; $t_M = 5.61s$; $U = 2.83 \times 10^{-2} m/s^{-2}$; $Re_p = 8.725$; $H = 0 kA/m$; $h_{b0} = 40mm$					
1	0	40.66	101.4		
2	900	32.77	102.4	19.40	2.139
3	1800	25.38	98.62	37.57	4.278
4	2700	22.01	98.45	45.86	6.417
5	3600	18.39	109.1	54.77	8.556
6	4500	16.02	99.80	60.60	10.695
7	5400	15.44	95.78	62.02	12.83
Exp. 007: Fixed Bed (Magnetization FIRST):					
$M_{Fe} = 232g$ $V_M = 200mL$; $t_M = 10.62s$; $U = 1.49 \times 10^{-2} m/s^{-2}$; $Re_p = 4.594$; $H = 8.24 kA/m$; $h_{b0} = 40mm$; $Rg = 637.835$; $Bo = 318.888$					
1	0	138.3	196.2	0	0
2	900	91.20	203.4	34.05	1.129
3	1800	72.17	213.1	47.81	2.259
4	2700	54.25	218.5	60.80	3.389
5	3600	39.57	212.4	71.38	4.519
6	4500	32.01	182.6	76.85	5.645
7	5400	24.05	180.4	82.60	6.779
Exp. 008: Fixed Bed (Magnetization FIRST):					
$M_{Fe} = 232g$ $V_M = 200mL$; $t_M = 12.06s$; $U = 1.32 \times 10^{-2} m/s^{-2}$; $Re_p = 4.069$; $H = 10.3 kA/m$; $h_{b0} = 40mm$; $Rg = 899.962$; $Bo = 398.64$					
1	0	31.08	234.0	0	
2	900	18.70	243.1	42.14	0.995
3	1800	12.36	247.3	60.23	1.999
4	2700	9.210	252.0	70.36	2.985
5	3600	6.740	248.9	78.31	3.980
6	4500	5.010	238.1	83.88	4.975
7	5400	4.090	241.6	86.84	5.970
Exp. 009: MSB:					
$M_{Fe} = 232g$ $V_M = 200mL$; $t_M = 7.38s$; $U = 2.157 \times 10^{-2} m/s^{-2}$; $Re_p = 6.65$; $H = 6.18 kA/m$; $h_{b0} = 40mm$; $Rg = 330.44$; $Bo = 239.16$					
1	0	10.03	251.1	0	
2	9000	7.150	245.5	6.94	1.626
3	1800	4.030	247.0	60.87	3.252
4	2700	2.880	267.8	71.28	4.878
5	3600	1.980	235.6	78.15	6.504
6	4500	1.120	266.0	88.83	8.130
7	4500	0.880	299.8	93.91	9.75

C)

Exp. 010: MSB:					
$M_{Fe} = 232g$ $V_M = 200mL$; $t_M = 8.00s$; $U = 1.99 \times 10^{-2} m/s^{-2}$; $Re_p = 8.725$; $H = 4.120 kA/m$;					
$h_{b0} = 40mm$ $Rg = 238.78$; $Bo = 159.44$					
1	0	4.870	246.1	0	
2	900	4.140	247.5	14.98	1.6
3	1800	2.620	260.7	46.20	3.0
4	2700	2.170	267.3	55.44	4.5
5	3600	1.230	236.1	59.75	6.0
6	4500	0.800	265.9	83.57	7.5
7	5400	0.500	237.4	89.73	9.0
Exp. 011: Frozen Bed (Magnetization LAST):					
$M_{Fe} = 232g$ $V_M = 200mL$; $t_M = 5.71s$; $U = 2.78 \times 10^{-2} m/s^{-2}$; $Re_p = 8.571$; $H = 2.060 kA/m$;					
$h_{b0} = 40mm$; $h_b = 50mm$; $Rg = 85.464$; $Bo = 79.722$					
1	0	342.1	175.0	0	
2	900	280.7	169.0	17.94	2.10
3	1800	250.7	171.0	26.71	4.203
4	2700	219.7	177.0	35.77	6.304
5	3600	199.0	173.1	41.82	8.406
6	4500	179.1	177.8	47.64	10.507
7	5400	161.7	189.9	52.73	12.60
Exp. 012: Frozen Bed (Magnetization LAST):					
$M_{Fe} = 232g$ $V_M = 200mL$; $t_M = 4.32s$; $U = 3.68 \times 10^{-2} m/s^{-2}$; $Re_p = 11.346$; $H = 4.120 kA/m$;					
$h_{b0} = 40mm$; $h_b = 50mm$; $Rg = 129.125$; $Bo = 159.44$					
1	0	173.8	189.0	0	
2	900	129.7	191.4	25.37	2.777
3	1800	111.8	170.7	35.67	5.555
4	2700	89.71	169.2	48.38	8.333
5	3600	80.45	208.5	53.71	11.111
6	4500	64.97	151.4	62.61	13.888
7	5400	55.52	153.0	68.05	16.666
Exp. 013: Frozen Bed (Magnetization LAST):					
$M_{Fe} = 232g$ $V_M = 200mL$; $t_M = 4.99s$; $U = 3.19 \times 10^{-2} m/s^{-2}$; $Re_p = 9.835$; $H = 8.24 kA/m$;					
$h_{b0} = 40mm$; $h_b = 48mm$ $Rg = 304.426$; $Bo = 318.88$					
1	0	60.96	143.9	0	0
2	9000	42.45	205.9	30.36	2.404
3	1800	32.83	209.1	46.14	4.809
4	2700	26.81	210.8	56.02	7.214
5	3600	21.29	190.6	65.07	9.619
6	4500	18.36	167.9	69.88	12.024
7	4500	15.42	110.8	74.70	14.428
Exp. 014: Frozen Bed (Magnetization LAST):					
$M_{Fe} = 232g$ $V_M = 200mL$; $t_M = 5.30s$; $U = 3.00 \times 10^{-2} m/s^{-2}$; $Re_p = 9.249$; $H = 6.180 kA/m$;					
$h_{b0} = 40mm$; $h_b = 45mm$ $Rg = 237.59$; $Bo = 239.166$					
1	0	40.88	110.7	0	
2	900	26.34	107.1	35.56	2.264
3	1800	19.65	103.4	51.93	4.528
4	2700	16.53	105.7	59.56	6.792
5	3600	14.15	105.3	65.38	9.056
6	4500	12.24	104.5	70.05	11.320
7	5400	11.07	103.2	72.92	13.584

D)

№	Time (s)	$C_{Ag}(t)$ (mg/L)	Fe (mg/L)	η_{Ag}	N_{rec}
Exp. 015: Frozen Bed (Magnetization LAST): $M_{Fe} = 232g$ $V_M = 200mL$; $t_M = 5.6s$; $U = 2.842 \times 10^{-2} m/s^{-2}$; $Re_p = 8.762$; $H = 2.060 kA/m$; $h_{b0} = 40mm$; $h_b = 50mm$; $Rg = 83.599$; $Bo = 79.72$					
1	0	37.70		0	
2	900	28.68	2.139	23.92	2.139
3	1800	22.43	4.278	40.50	4.278
4	2700	18.31	6.417	51.43	6.417
5	3600	15.32	8.556	59.36	8.556
6	4500	14.36	10.695	61.90	10.695
7	5400	13.22	12.83	64.93	12.83
Exp. 016: Frozen Bed (Magnetization LAST): $M_{Fe} = 232g$ $V_M = 200mL$; $t_M = 5.67s$; $U = 2.80 \times 10^{-2} m/s^{-2}$; $Re_p = 8.63$; $H = 8.240 kA/m$; $h_{b0} = 40mm$; $h_b = 50mm$; $Rg = 339.414$; $Bo = 318.88$					
1	0	58.43	90.57	0	
2	900	41.81	93.34	23.92	2.139
3	1800	28.80	94.04	40.50	4.278
4	2700	22.32	90.57	51.43	6.417
5	3600	19.45	97.52	59.36	8.556
6	4500	15.40	99.58	61.90	10.695
7	5400	14.96	100.4	64.93	12.83

• **Неподвижният и магнитно-стабилизиращият слой** са два режима с фиксирана структура на слоевете, което позволява да се отчетат ефектите, както на скоростта на флуида така и на интензивността на приложеното поле.

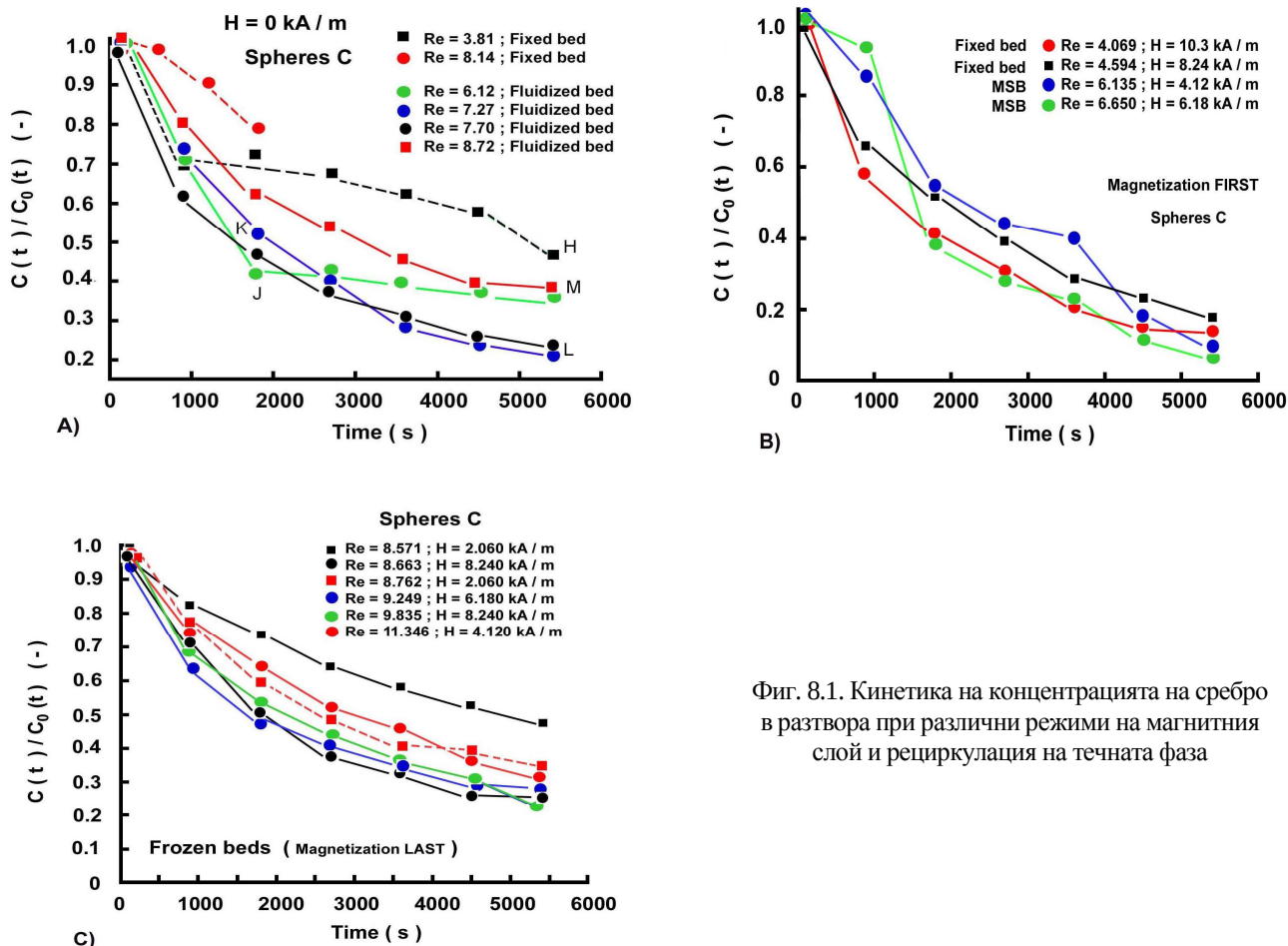
В режим на неподвижен слой (фиг. 8.1b), сравнявайки условията с тези при $Re_p = 4.069$ и $H = 10.3 kA/m$, намаляването на концентрацията на среброто става по-бързо в сравнение с обратната $Re_p = 4.594$ и $H = 8.24 kA/m$. Тези данни, по-всяка вероятност са в резултат на чисто хидродинамични ефекти, отколкото на увеличение на Лоренцовите сили и свързаните с тях магнитно-хидродинамични ефекти.

Структурата на MSB може ясно да се оцени от масопреносна гледна точка в началните етапи на процеса, когато повърхността на железните сфери е още незаета от сребърни депозити. Разглеждайки внимателно резултатите от временния интервал 0 – 1800 s, може да се каже, че при увеличаване скоростта на флуида, концентрацията на сребро в разтвора намалява по-бързо, т.е. имаме отчетлив ефект на намалено външно дифузионно съпротивление на масопреносния процес.

• **Замръзналият слой** е втората възможност да се създаде неподвижна структура от частици при висока скорост на флуидния поток. За разлика от обикновения неподвижен слой и MSB, работещи с подхода Magnetization FIRST, тук началните условия (предварително флуидизиран слой при подхода Magnetization LAST) позволяват прилагане на високи скорости на флуида. В резултат на това, когато слойът започва да колабира, при бавно нарастване на интензивността на полето, подреждането на частиците е по-ориентирано по силовите линии, отколкото при MSB, което в крайна сметка определя структурата на образуваните **замръзнали слоеве**. Представените на фиг. 8.1c резултати ще бъдат коментирани от няколко гледни точки:

а) Нарастването на скоростта на флуида изисква повишаване на интензивността на полето, необходима за замръзване на слоя. Следователно, може да се очаква, че с нарастване на скоростта на флуидния поток извличането на среброто ще става по-бързо. Представените графични резултати, обаче, показват по-добро протичане на процеса при умерени скорости и интензивности, отколкото при високи скорости на потока и силни полета. Това разпределение на резултатите може да се обясни със структурите на слоя, образуван в режим на замръзнал слой. При големи скорости на потока са необходими високи интензивности на полето за замръзване и образуваните агрегати са силно изтеглени по силовите линии, с канали между тях. Тези канали са с по-малка

контактна повърхност отколкото структурите на слоя, образувани при по-ниски скорости на потока и съответно по-ниски „замръзващи интензивности“ на полето;



Фиг. 8.1. Кинетика на концентрацията на сребро в разтвора при различни режими на магнитния слой и рециркулация на течната фаза

б) Най-горният ред от точки на фиг. 8.1с съответства на слой със структура, подобна на тази в обикновен неподвижен слой, тъй като интензивността на приложеното поле е ниска и съответно, ефективността на извличане на сребро е малка. Слабо повишаване на скоростта на потока (от $Re_p = 8.571$, експ. 11 до $Re_p = 8.762$, експ. 15), при същата интензивност на полето, води до по-бързо извличане на среброто. При силни полета, обаче, увеличаването на числото на Рейнолдс от $Re_p = 8.663$ (експ. 16) до $Re_p = 9.835$ (експ. 13), при същата интензивност на полето, води до обратен резултат, което може да се обясни с процеси, коментирани в предишната точка. Ние трябва да отчитаме, че използването на числото на Рейнолдс е условно и до някаква степен некоректно, защото структурите на слоя са различни, но това практически е единствения начин да се свържат разглежданите тук експерименти с тези, провеждани в обикновени (без прилагане на магнитни полета) неподвижни или флуидизирани слоеве.

8.2.2. Макрокинетика на цементацията: представяне чрез броя рециркулации на течната фаза

Един алтернативен подход при анализа на коментираните по-горе резултати е представянето на временната промяна на концентрацията на сребро в разтвора, като функция на броя рециркулации на обема обработвана течност през слоя N_{rec} . При ограничен обем на обработваната течност (съдържанието на резервоара) броят на рециркулациите може да се представи като:

$$N_{rec} = \frac{\text{processing time}}{(V_0/V_M)t_M} = \frac{\text{processing time}}{\text{time for 1 complete pass of } V_0 \text{ through the bed}} \quad (8.1)$$

В уравнение (8.1) t_M е времето, необходимо на контролен обем V_M да премине през колоната. В проведените експерименти беше използван $V_M = 200\text{mL}$, така че при $V_0 = 15\text{L}$ имаме $V_0/V_M = 15$. За всеки конкретен експеримент, времето t_M е представено в таблица 8.1. Броят на рецикулациите за фиксирани временни интервали, при които се контролира концентрацията на среброто в разтвора, е показан в последната колона на таблица 8.1.

Промяната във времето на концентрацията на среброто в разтвора, е представена чрез броя на рецикулациите на течността и е посочена на фиг. 8.2а. Графичното представяне ясно разделя резултатите, съответстващи на режим на MSB от тези, получени в режими на Frozen beds. При работа в режим MSB се наблюдава по-бързо намаляване на концентрацията при по-малък брой рецикулации. Коментирайки тези данни, обаче, ние трябва да помним, че дефиницията на N_{rec} (уравнение 8.1) може да се представи като:

$$N_{rec} = \left(\frac{\text{processing time}}{V_0} \right) \left(\frac{V_M}{t_M} \right) = \left(\frac{\text{processing time}}{V_0} \right) Q = \left(\frac{\text{processing time}}{V_0} \right) UA_c \quad (8.2)$$

където $Q = UA_c$ е обемният разход на течността през колоната $[m^3/s]$.

Следователно, по-малка скорост на потока, по-малък брой рецикулации, при зададен временен интервал. Графиките на фиг. 8.2а, както и тези на фиг. 8.2b определят две (временни) зони:

- начално намаляване на концентрацията на среброто, което при режим на замръзнал слой става по-бързо, отколкото в режим на MSB (виж също фиг. 8.1b и фиг. 8.1c) при $N_{rec} < 3$;
- по-пълно извличане на среброто в режим на MSB, в сравнение с представянето на замръзналите слоеве, при нарастване на процесното време (т.е. $N_{rec} > 3$) и съответно на броя на рецикулациите.

При този анализ трябва да отчитаме, че *малкият брой рецикулации* в режим на *замръзнал слой*, където скоростта на флуида е по-висока от тази при MSB, просто означава **по-късо процесно време**. Следователно, **ние не можем да сравняваме ефективностите** на магнитно-контролираните слоеве, както в режим MSB, така и тези на *замръзналите слоеве*, на основата на броя на рецикулациите на течността. Въпреки това, броят рецикулации N_{rec} може да се използва при технологични приложения на разглежданите процеси, където този подход позволява по-лесно да се установят работни правила за провеждане на операциите.

8.2.3. Ефективност на процеса: корелиране с числото на Розенцвайг

Резултатите, коментирани до сега, бяха анализирани в светлината на факта, че една от макропроменливите е фиксирана като параметър: в режим на MSB имаме $H = \text{const.}$ и променливата е скоростта на флуида U , докато при Frozen bed $U = \text{const.}$, и се променя интензивността на полето. Освен това, концентрацията на среброто се изменя във времето, което създава трудности при представяне на резултатите. Конкурентните действия на флуидизацията поток и магнитното поле може да се представи чрез числото на Розенцвайг $Rg = \frac{\mu_0 MsH}{\rho_f U^2}$. По този

начин, ние намаляваме броя на променливите и сега както безизмерната концентрация $C(t)/C_0$ и ефективността на извличане $\eta = 1 - C(t)/C_0$ са функция само на времето и Rg . С този подход, ефективността на магнитния слой, по отношение извличането на сребро, може да се представи

чрез диаграми $\eta = \eta(Rg)$, като моментни снимки (при фиксирани временни интервали), както е показано на фиг. 8.3a-d.

Графиките представени на фиг. 8.3, позволяват да се види как ефективността на различните режими се променя във времето:

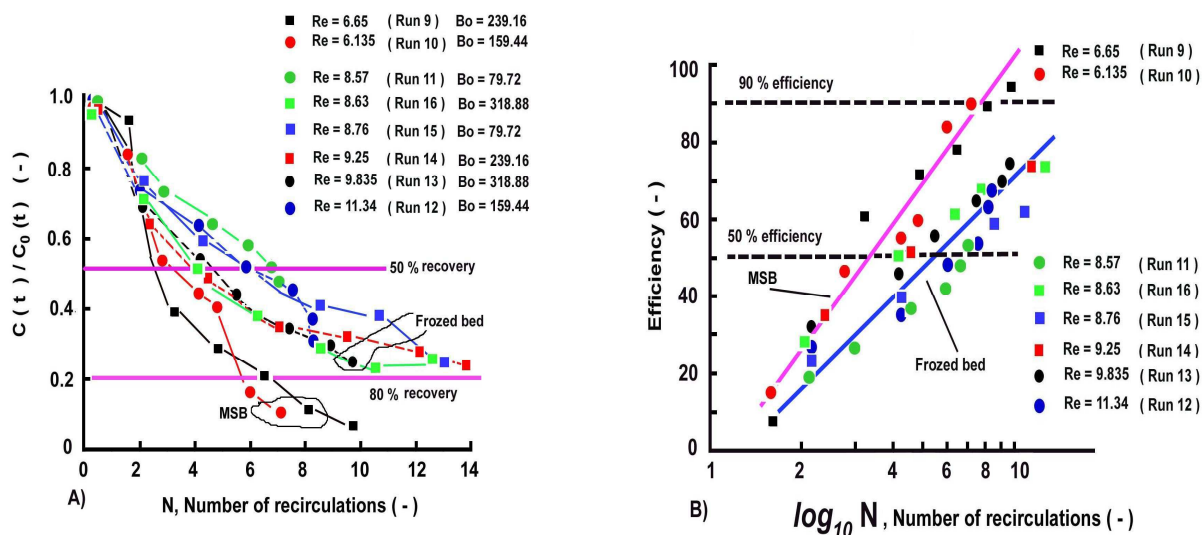
- Когато слой е със свежа контактна повърхност (виж фиг. 8.3a), положителният ефект от високата относителна скорост флуид-желязна повърхност е повече от ясен, като замръзналите слоеве демонстрират по-голяма ефективност от режима на MSB.

Двете точки, съответстващи на режима на неподвижен слой, имат нужда от специален коментар: по-ниско разположената точка съответства на по-високата скорост на флуида (експ. 7), докато другата, отговаря на действието на поле с по-висока интензивност (експ. 8). Тъй като и при двата експеримента числата на Рейнолдс се различават само с около 10% ($Re_{p(run7)} = 4.59$ и $Re_{p(run8)} = 4.069$), по-високата ефективност на експ. 8 може да се обясни с магнито-хидродинамични ефекти, подобряващи преноса на йони през обема на течността.

Тези резултати потвърждават получените при кратковременните експерименти, където високите ефективности на извличане в режим на замръзнал слой беше свързана с големите коефициенти на масопренос в тези структури на слоя.

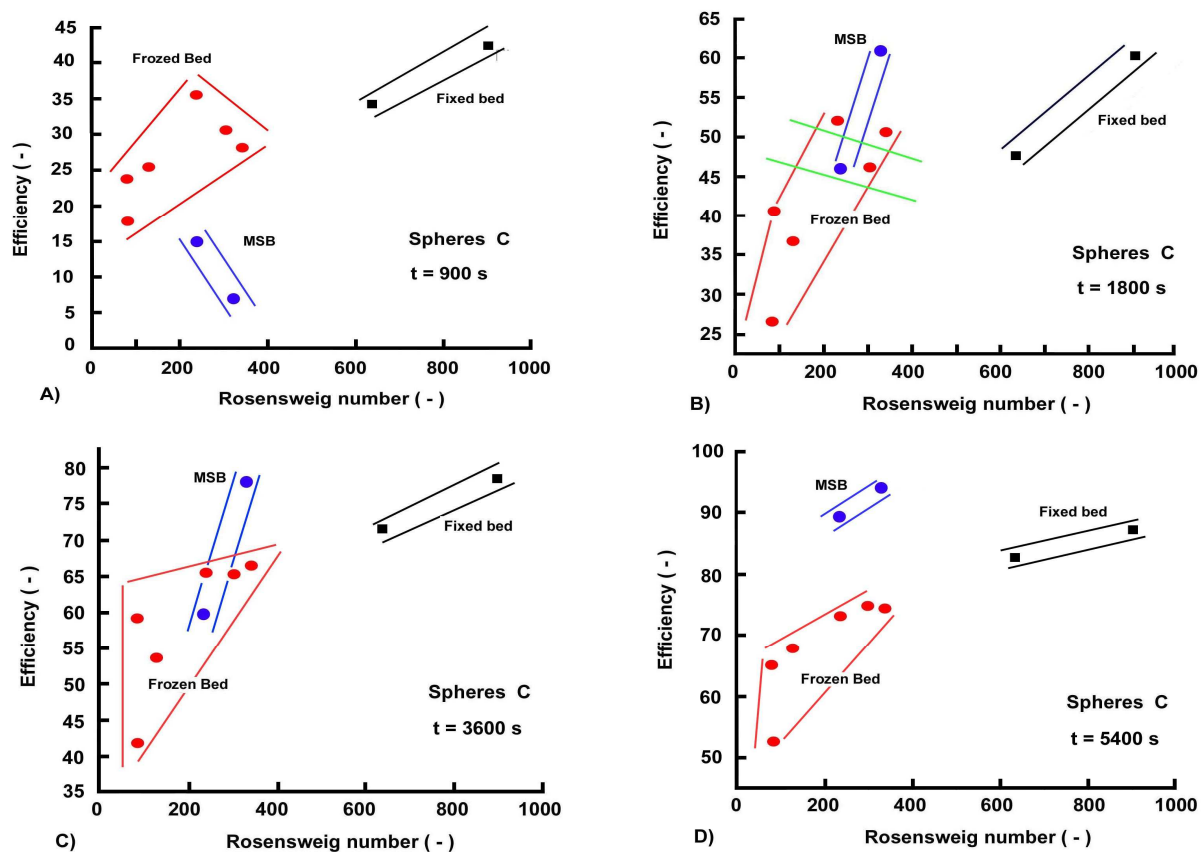
- С нарастване на процесното време, ефективността на замръзналите слоеве остава висока (виж фиг. 8.3a,b,c), но се появява маргинална зона, където ефективността им е сравнима с тази на MSB (виж фиг. 8.3b,c,d). В този случай трябва да си спомним, че изходната точка (по отношение на скоростта на флуидизация поток) за замръзналите слоеве е горната граница на съществуване на MSB. Следователно, може да очакваме, че в някакъв междинен интервал на изменение на числото на Розенцвайг, слоевете ще имат почти еднакви вътрешни структури, а от там и почти еднакво представяне по отношение на масопреноса, независимо от подхода за намагнитване.

Относно точките, отговарящи на висока ефективност на MSB на фиг. 8.3b,c,d, може да се допусне, че с нарастване на процесното време, по-голямата контактна повърхност в този режим резултира в по-голяма ефективност при замръзналите слоеве и по-висока скорост на флуида, но активната контактна повърхност е ограничена до тази на каналите между агрегатите.



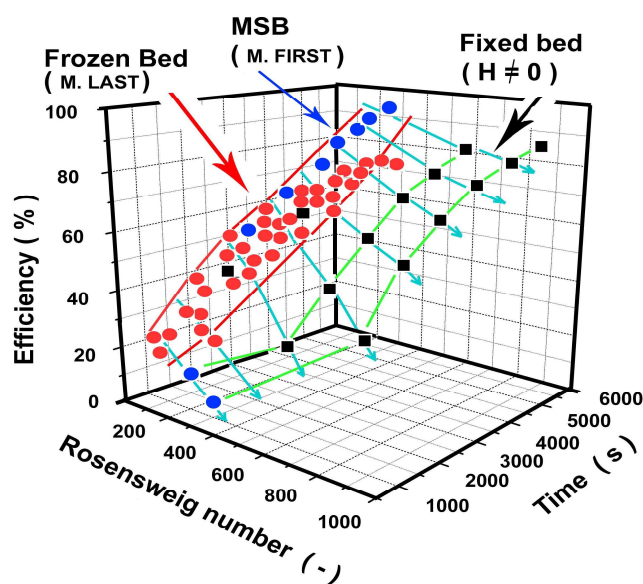
Фиг. 8.2. Изменение на концентрацията на сребро в разтвора, представена като функция на броя на циркулациите на течността А) Концентрация като функция на числото на рециркулация В) Ефективност на извличането на числото на рециркулация

- При големи времена (виж фиг. 8.3d), по-високата ефективност е при режима на MSB. Тези резултати могат да се свържат с причините, обяснени в предишната точка, а именно, с намалената контактна повърхност на замръзналите слоеве по отношение на тази в MSB.



Фиг. 8.3. Ефективност на процеса на цементация в различни режими на слоя и фиксирани моменти от продължителността на процеса и условия на рецикулация на течната фаза

Всички анализирани до тук резултати, организирани в тримерна диаграма са представени на фиг. 8.4. Очевидно е, че MSB демонстрира висока ефективност на масопреноса при дълги процесни времена, докато при краткотрайни операции по-доброто представяне е това на замръзналите слоеве. Ефективностите на обикновените неподвижни слоеве ($H = 0$) нарастват с увеличаване на процесното време, но винаги са по-ниски от тези на MSB и замръзналите слоеве.



Фиг. 8.4. Тримерно представяне на ефективността на извличане на сребро чрез цементация в магнитно - контролирани слоеве като функция на времето и числото на Розенцвайг

8.3. Изводи

Резултатите, получени при цементация на сребро в режим на рециркулация на течната фаза могат да бъдат обобщени както следва:

- За краткотрайни операции, както при непрекъснат поток на флуида (постоянна входна концентрация), така и при режим на рециркулация, имаме практически еднакви ефективности на създаваните структури от железни сфери;
- При нарастване на процесното време, по-голямата контактна повърхност на MSBs, осигурява по-висока ефективност на процеса на цементация, но при скорости по-ниски от тези при замръзнали слоеве;
- Замръзналите слоеве са по-ефективни при къси процесни времена.

9. ИЗВЛИЧАНЕ НА МЕД ОТ ВОДНИ РАЗТВОРИ ЧРЕЗ ЦЕМЕНТАЦИЯ В МАГНИТНО-АСИСТИРАНИ СЛОЕВЕ: *Процеси без рециркулация на течната фаза*

Медта е естествено съществуващ елемент и скъпоценен метал използван в големи количества за различни технологични цели. Извличането на мед от разтвори може да се извърши както с класически електрехимични методи, като електролиза и цементация, така и чрез адсорбция.

9.1. Периодични експерименти. Методологията на тези експерименти е същата като тази описана при експериментите със сребро.

9.2. Начини на работа. Магнитно-асистираните експерименти бяха провеждани в експерименталната инсталация представена на фиг. 5.1.

Използвани са два основни операционни подхода:

- *Magnetization FIRST*: частиците се зареждат в колоната с последващо прилагане на магнитното поле и флуидизация;
- *Magnetization LAST*: прилагане на полето върху предварително флуидизиран слой.

Цементацията на мед беше изследвана в кратки експерименти, продължаващи от 10 min с почти различни количества разтвор преминал през магнитния слой в колоната. Този подход, с непрекъснат поток, позволява да се контролира концентрацията само в две точки: на входа и изхода на слоя. Тези две концентрации позволяват да се изчисли ефективността на извличане чрез прост интегрален баланс и обемните коефициенти на масопренос, при допускане на поток с идеално изместване.

9.3. Резултати

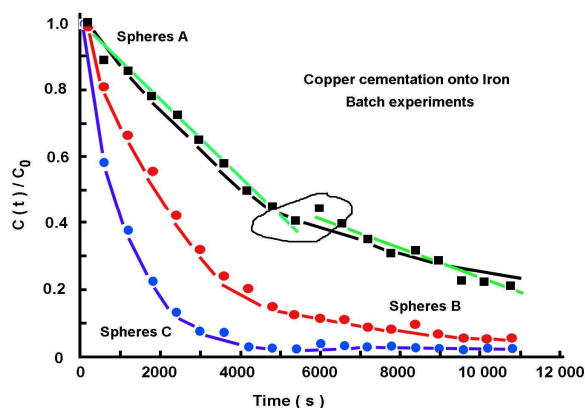
9.3.1. Периодични експерименти: *макрокинетика на цементация на мед*

Числените резултати от периодичните експерименти са представени в таблица 9.1. Тези данни представят развитието на концентрациите на Cu^{2+} и Fe^{2+} йони в разтвора и показват как се развива процеса на цементация.

Графиките на фиг. 9.1 представят еволюцията на концентрацията на медта в разтвора. Тези данни ясно показват, че плавният намаляващ ход на кривите продължава до около 180 min от началото на процеса и за трите типа железни сфери използвани при експериментите. Само при цементацията върху сферите с най-голям диаметър (*сфери А*) съществува участък със скок (заграден с ръчно начертана линия), подобен на този, наблюдаван при цементацията на сребро върху същия железен материал. Този скок може да се обясни с откъсване на медни депозити от желязната повърхност на сферите в резултат на механичните удари между тях и твърде малката контактна повърхност при *сфери А*. Това отделяне на депозити повишава съдържанието на мед в разтвора и същевременно създава свежа повърхност за цементация. Последното ясно е изразено чрез намаляващата форма на кривата след скока в концентрацията. Данните преди и след този момент могат лесно да се апроксимират с прави линии.

Таблица 9.1. Числови данни от кинетични експерименти на цементацията на мед върху железни сфери

Проба №	Време min	Сфери – 5 броя $d_{cp}=2.70\text{ mm}$		Сфери – 52 броя $d_{cp}=1.46\text{ mm}$		Сфери – 320 броя $d_{cp}=0.74\text{ mm}$	
		Cu mg/l	Fe mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l
изходна концентрация	0	909.7	0.475	909.7	0.475	909.7	0.475
1	10	810.1	81.21	732.4	169.9	528.0	366.7
2	20	780.2	137.8	605.2	312.3	340.9	530.5
3	30	712.4	211.4	500.8	402.1	199.8	653.7
4	40	657.5	256.2	383.0	494.8	116.3	708.9
5	50	593.2	316.0	291.4	566.1	64.69	737.3
6	60	527.5	358.7	215.2	633.3	63.50	733.1
7	70	454.8	408.9	183.4	656.7	24.09	762.8
8	80	410.2	459.2	136.3	695.7	21.38	776.4
9	90	371.2	474.2	112.6	704.1	17.89	772.4
10	100	404.8	441.8	105.8	711.1	30.59	761.9
11	110	363.5	492.2	96.39	708.4	27.29	760.3
12	120	315.2	512.5	80.55	718.8	22.29	760.4
13	130	283.4	590.0	71.46	727.3	21.08	761.3
14	140	289.7	542.8	85.30	702.9	20.09	762.9
15	150	258.9	553.3	59.18	728.5	17.91	752.7
16	160	207.4	619.9	49.56	736.5	17.48	738.9
17	170	205.3	598.9	47.48	730.4	16.66	750.8
18	180	189.0	645.4	50.98	749.0	18.06	745.0



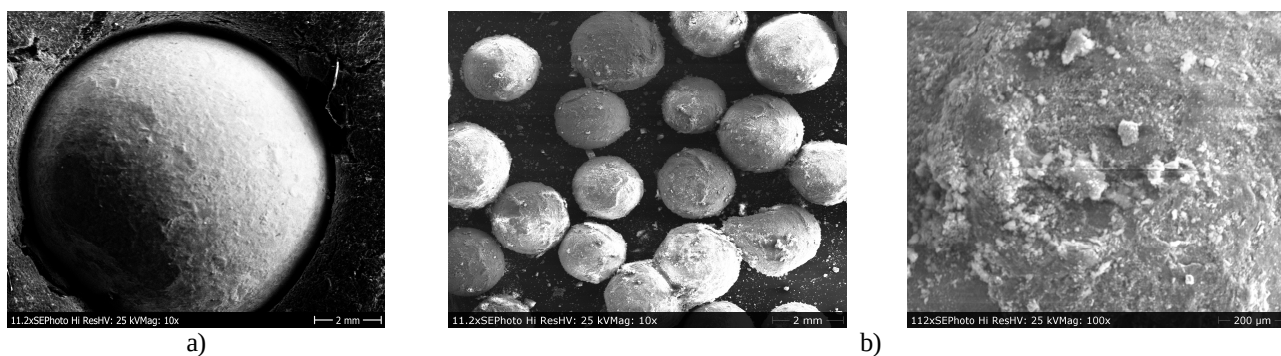
Фиг. 9.1. Кинетични криви от периодични експерименти върху цементация на мед върху железни сфери

За разлика от поведението на сфери А, при използването на сфери В и С, не се наблюдава подобен скок, и плавното намаляване на концентрацията продължава до около 3h при сфери В и около 90 min при сфери С. Апроксимацията на експерименталните резултати позволява да се определят скоростните константи на цементационния процес: привидната скоростна константа $k' = k_{cem} (A_p/V_s)$ или само k_{cem} използвайки изчислените стойности на (A_p/V_s) . Тези данни са представени в таблица 9.2.

Таблица 9.2. Кинетика на цементацията на мед върху железни сфери в периодични експерименти

Сфери	Маса (g)	Повърхност* (m^2)	$k' = k (A_p/V_s)$ (s^{-1})	k (m/s)
A	0.3714 (5 spheres)	28.613×10^{-6}	1.475×10^{-4}	2.577×10^{-4}
B	0.3714 (52 spheres)	87.0119×10^{-6}	3.600×10^{-4}	2.069×10^{-4}
C	0.3714 (320 spheres)	137.557×10^{-6}	8.422×10^{-4}	3.0615×10^{-4}
*- изчислена на базата на средния диаметър; $k' = k (A_p/V_s)$ привидна скоростна константа; $V_s = 50\text{ mL}$; $pH = 6.4$; температура 23°C				

Снимки, направени със сканираща електронна микроскопия на железни сфери без и с отложени медни депозити, са показани на фиг. 9.2.



Фиг. 9.2. SEM изображения на изходни железни сфери (а) и цементационен депозит от мед (b)

9.3.2. Краткотрайни експерименти с магнитни слоеве: работни условия

Тъй като коректното провеждане на масопреносните операции зависи от съществуващата контактна повърхност, осигурена от частиците в колоната, в случай на магнитно-контролирани флуидизирани слоеве са възможни няколко основни подхода:

1. Режим на неподвижен слой (Fixed bed regime). Тези неподвижни слоеве, с практически изотропно подреждане на частиците, са изследвани в два случая:

а. *неподвижен слой без прилагане на магнитно поле* и скорост на флуида под точката на минимална флуидизация;

б. *неподвижен слой с постоянна скорост на флуида*, под точката на минимална флуидизация, но с приложено магнитно поле.

2. Флуидизиран слой (Fluidized bed Regime). Този режим е изследван в две версии:

а. флуидизиран слой без прилагане на магнитно поле;

б. с прилагане на магнитно поле при подход Magnetization LAST или по-точно в режим на колабирал слой, при интензивности по-ниски от *минималната интензивност на замръзване* на слоя, но с движещи се частици и агрегати, при високи скорости на флуида.

3. Магнитно стабилизиран слой (MSB regime) с подхода Magnetization FIRST, с изходен неподвижен слой, приложено магнитно поле и последваща флуидизация.

4. Замръзнал слой (Frozen bed regime) с подхода Magnetization LAST, т.е. операция, използваща неподвижна структура от агрегати. Този режим е над точката на минимално замръзване на слоя и следва втората версия на флуидизирания слой, описана в точка 3.

Експерименталните условия и последващите резултати са представени систематизирано в таблици 9.3 и 9.4.

9.3.2.1. Влияние на полето при постоянна скорост на потока: неподвижен слой

Най-често срещаният въпрос, когато се прилага магнитно поле към конвенционален химически процес, е дали магнитното поле влияе върху преносните процеси на йони във флуида чрез пондеромоторни сили и по-точно, какъв е приносът на тези ефекти към цялостния масопреносен процес? Поради тази причина част от експерименталната програма (експерименти от 8 до 13) бяха проведени при постоянна скорост на потока, но при полета с различни интензивности, при подхода Magnetization FIRST. Данните от таблица 9.3 сочат, че ефективността на извличане на мед при тези експерименти е в границите на 65–75%, при промяна на интензивността на полето от 2.60 kA/m до 32.96 kA/m . Трябва да се отбележи, че това е най-високата ефективност получена в цялото изследване и тя е от 2 до 3 пъти по-висока от тази за неподвижен (експерименти 1 и 5) и флуидизиран слой (експерименти 2, 3, 4, 6 и 7), в отсъствие на поле.

Следователно, съществува отчетлив ефект на интензивността на магнитното поле, но понеже скоростта на флуида е избрана да съответства на режима на неподвижен слой (преди формирането на MSB), този ефект може да бъде свързан единствено с магнито-хидродинамични явления и повишено смесване, които в крайна сметка редуцират външното (по отношение на повърхността

на желязото) дифузионно съпротивление. Очевидно, е че приносът на тези магнито-хидродинамични ефекти не може да бъде оценен при сложната топология на магнитното поле в пространството през което тече флуида.

9.3.2.2. Цементация на мед в условия на магнитно-асистирана флуидизация

Ефективността на извличане на медта в режим на MSB зависи от степента на деформация (разширение) при нарастване на скоростта на потока. Проведените експерименти ясно показват, че в този режим ефективността на процеса е по-висока от тази на изходния неподвижен слой в отсъствие на поле, но по-ниска от ефективността на *замръзналите слоеве* (Magnetization FIRST).

По принцип и при двата режима (MSB и *замръзналият слой*) ефективността на процеса намалява с увеличаване на скоростта на флуида. Този ефект е добре илюстриран от фиг. 9.3а, където ефективността е представена като функция на числото на Рейнолдс (използващо диаметъра на сферите като мащаб за дължина). И в двата режима, намаляването на ефективността на процеса е свързано с промени във вътрешната структура на слоя. В първия случай (MSB), разширението на слоя с увеличаване скоростта на флуида води до нарастване на контактната повърхност и относителната скорост флуид-железни сфери, *но разширението е ограничено от горе* от скоростта, при която започва каналобразуване. Този негативен ефект на структурата на слоя (намалена контактна повърхност и байпас на флуида) не може да се компенсира от нарасналата относителна скорост на флуида.

Аналогично, при втория режим, когато полето е приложено към вече флуидизиран слой, намалената подвижност на частиците в слоя и неговото свиване са свързани с агрегиране на сферите в агрегати изтеглени по силовите линии на полето, които са успоредни на потока на флуида. В този смисъл, при прилагане на силни полета, имаме значително агрегиране на сферите и ориентиране по силовите линии, т.е. силно каналобразуване в режим на *замръзнал слой*. Гледайки внимателно данните представени на фиг. 9.3, се вижда отчетливо, че най-високите ефективности на процеса при подход *Magnetization LAST*, съответстват на експерименти 18 и 19, където работните условия са точно тези, преди „замръзването” на слоя. Последното означава, че слойът остава флуидизиран, но със значително намален обем (намалена височина на изходното състояние при $H = 0$) и намалена подвижност на сферите. Слабо повишаване на интензивността на полето (виж данните в таблица 9.4) води до замръзване на слоя и образуване на неподвижна структура. Замръзналият слой има редуцирана контактна повърхност, но работи при високи относителни скорости на флуида.

Тъй като двете макропроменливи (интензивността на полето и скоростта на флуида), контролират структурите на слоя, съществува зона, където ефективностите на MSB и замръзналите слоеве са съпоставими. Въпреки това, ефективността на замръзналите слоеве е по-висока и този режим позволява обработка на по-големи обеми от течности, в сравнение с условията на MSB. Очевидно е, че силно анизотропната структура образувана от изтеглени агрегати (експерименти 20 и 22) трябва да се избягва чрез прилагане на полета с умерени интензивности.

Графичното представяне на фиг. 9.3а дава възможност да се оценят основите тенденции за провеждане на масопреноса, в току що коментираните експерименти, от физична гледна точка. Трябва, обаче, да помним, че това е представяне на ефективностите на различни структури от частици (железни сфери) и дава полезна информация за това, какъв трябва да бъде подходът при използване на магнитно-контролираните слоеве за цементация на метали.

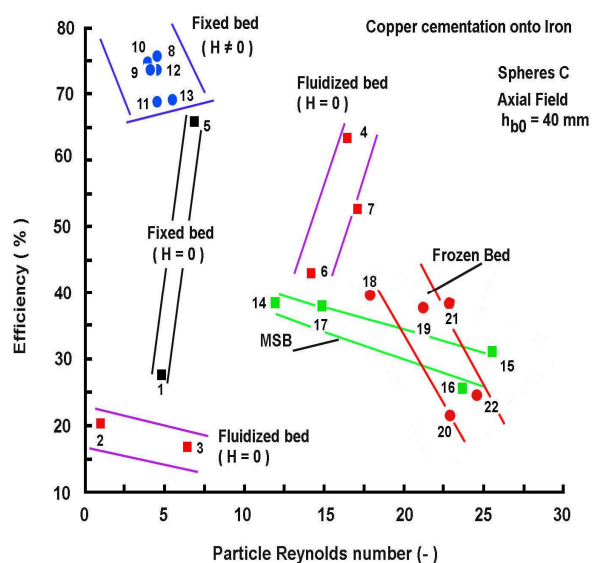
Избягвайки неудобството с представяне на ефективността на слоя само като функция на числото на Рейнолдс и интензивността на полето като *невидим параметър*, е по-удобно резултатите да се корелират спрямо числото на Розенцвайг. Въпреки разликите в подходите за получаване на *замръзнали слоеве* и MSB, числителят на числото на Розенцвайг е нечувствителен в това отношение (виж фиг. 9.3b).

Таблица 9.3. Краткотрайни експерименти върху цементация на мед върху железни сфери * С в колона без аксиално магнитно поле

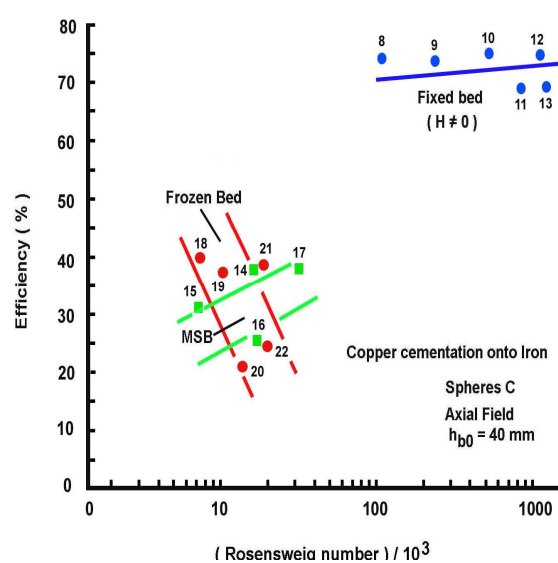
Run	Solids (g)	Bed depth (mm)	Duration (min)	Fluid flow rate (mL/s)	Superficial velocity U, (m/s) (Reynolds number)	$\frac{U}{U_{mf}(H=0)}$	H kA/m Bond (Rosensweig x 10 ³)	$C_{final}(Cu)$ (mg/L)	Copper Recovery **			$C_{final}(Fe)$ (mg/L)
									η (%)	M_{Cu} (mg)	Treated solution (L)	
								Treated solution				
H=0 (initial bed depth , 40 mm) $C_0(Cu) = 1029.0\text{ mg/L}$; $C_0(Fe) = 3.792\text{ mg/L}$												
1 (Fix)	233	40	10	8.29	0.00657 (4.86)	0.828	0	745.2	27.58	1406.68	4.956	235.5
2 (FB)	233	40	10	18.36	0.0146 (1.09)	1.843	0	821.2	20.19	2289.8	11.019	179.5
3 (FB)	233	40	10	10.92	0.00869 (6.43)	1.0096 +++	0	856.2	16.79	1132.49	6.653	159.6
4 (FB)	233	40	7	28.57	0.0227 (16.82)	2.867	0	210.5	63.5	3736.62	3.465	635.4
H=0 (initial bed depth , 40 mm) $C_0(Cu) = 520.8\text{ mg/L}$; $C_0(Fe) = 395.5\text{ mg/L}$												
5 (Fix)	233	40	10	11.49	0.00914 (6.76)	1.15	0	177.9	65.84	2364.8	6.896	654.4
6 (FB)	233	40	10	24.27	0.0193 (14.29)	2.43	0	297.2	42.93	3256.0	14.563	565.1
7 (FB)	233	40	10	29.45	0.0234 (17.31)	2.95	0	248.8	52.99	4877.76	17.673	600.8
Magnetization FIRST (initial bed depth , 40 mm) $C_0(Cu) = 445.7\text{ mg/L}$; $C_0(Fe) = 442.0\text{ mg/L}$												
8 (Fix)	233	40	10	7.98	0.00635 (4.69)	0.80	2.060 Bo=79.72 Rg = 109.083	115.2	74.15	1583.86	4.792	681.0
9 (Fix)	233	40	10	7.65	0.00609 (4.50)	0.76	4.12 Bo=159.44 Rg=237.192	116.8	73.79	1509.86	4.590	676.8
10 (Fix)	233	40	10	7.30	0.00581 (4.29)	0.73	8.24 Bo=318.88 Rg=521.210	98.77	77.83	1521.62	4.385	694.6
11 (Fix)	233	40	10	7.90	0.00629 (4.65)	0.79	16.48 Bo= 637.76 Rg=889.394	115.0	74.19	1567.91	4.741	669.5
12 (Fix)	233	40	10	8.58	0.00682 (4.65)	0.86	24.72 Bo= 956.64 Rg=1134.497	112.6	74.73	1714.80	5.148	680.9
13 (Fix)	233	40	10	9.47	0.00754 (5.57)	0.95	32..96 Bo= 1275.52 Rg=1237.892	138.4	68.94	1747.67	5.687	651.3
$\eta = (C_0 - C_{final}) / C_0$;												

Таблица 9.4. Краткотрайни експерименти върху цементация на мед върху железни сфери * C в колона асистирана от аксиално магнитно поле

Run	Solids (g)	Bed depth (mm)	Duration (min)	Fluid flow rate (mL/s)	Superficial velocity U , (m/s) (Reynolds number)	$\frac{U}{U_{mf}} (H = 0)$	H kA/m Bond Rosensweig	$C_{final} (Cu)$ (mg/L)	Copper Recovery **			$C_{final} (Fe)$ (mg/L)
									η (%)	M_{Cu} (mg)	Treated solution (L)	
								Treated solution				
Magnetization FIRST (MSB) , (initial bed depth , 40 mm) $C_0 (Cu) = 319.8\text{ mg/L}$; $C_0 (Fe) = 505.1\text{ mg/L}$												
14 (MSB)	233	42	10	20.38	0.01622 (12.0)	2.046	2.060 Bo=79.72 Rg=16.718	197.9	38.0	1491.13	12.232	616.1
15 (MSB)	233	45	10	43.38	0.0345 (25.53)	4.35	4.12 Bo=159.44 Rg=7.39	229.9	30.9	2574.4	26.030	611.7
16 (MSB)	233	50	10	40.40	0.0321 (23.75)	4.05	8.24 Bo=318.88 Rg=17.074	238.5	25.4	1970	24.242	584.5
Magnetization FIRST (MSB) , (initial bed depth , 40 mm) $C_0 (Cu) = 381.9\text{ mg/L}$; $C_0 (Fe) = 465.0\text{ mg/L}$												
17 (MSB)	233	45	10	25.41	0.02022 (14.96)	2.55	6.180 Bo=330.44 Rg=32.274	237.3	37.86		22.048	582.6
Magnetization LAST (Frozen Bed) , (initial bed depth , 40 mm) $C_0 (Cu) = 381.9\text{ mg/L}$; $C_0 (Fe) = 465.0\text{ mg/L}$												
18 (FRB)	233	46	10	30.58	0.0243 (17.98)	3.069	2.060 Bo=79.72 Rg=7.448	230.9	39.53	2770.6	18.348	574.8
19 (FRB)	233	50	8	36.166	0.0287 (21.23)	3.630	4.120 Bo=159.44 Rg=10.680	239.5	37.28	2472.04	17.359	571.9
Magnetization LAST (Frozen Bed) , (initial bed depth , 40 mm) $C_0 (Cu) = 399.3\text{ mg/L}$; $C_0 (Fe) = 510.7\text{ mg/L}$												
20 (FRB)	233	48	10	41.58	0.0309 (22.86)	4.173	6.180 Bo=330.44 Rg=13.820	314.9	21.13	2105.6	24.948	571.9
21 (FRB)	233	50	10	41.58	0.0309 (22.86)	4.173	8.240 Bo=318.88 Rg=18.426	276.3	38.44	3068.6	24.948	593.3
22 (FRB)	233	52	10	41.92	0.0333 (24.64)	4.20	10.30 Bo=398.61 Rg=19.832	301.4	24.51	21459.2	25.157	552.3



Фиг. 9.3a. Цементация на мед върху железни сфери, организирани в слой асистиран от външно аксиално магнитно поле. Ефективност на процеса като функция на числото на Рейнолдс



Фиг. 9.3b. Цементация на мед върху железни сфери, организирани в слой асистиран от външно аксиално магнитно поле. Ефективност на процеса като функция на числото на Розенцвайг

Горният десен ъгъл на фиг. 9.3b е зает от точките свързани с магнито-хидродинамичните ефекти, коментирани по-горе. Повишаването на интензивността на процеса е в резултат на нарастване на числото на Розенцвайг, когато се увеличава интензивността на приложеното поле, защото скоростта на флуида не се променя. Независимо от високата ефективност на тези слоеве, те не могат да обработват големи количества от течност поради ограниченията, наложени от условията на неподвижния слой.

Урокът от това графично представяне е директен: високата стабилност на контактите между сферите, в резултат на висока интензивност на приложеното поле, позволява високи работни скорости през неподвижни структури на слоя. Това от масообменна гледна точка означава: високи относителни скорости, ниски външни дифузионни съпротивления и работа в почти кинетичен контрол в близост до междуфазната граница флуид-твърда фаза. Освен това, от дефиницията на числото на Розенцвайг имаме $1/Rg \sim U^2$, което обяснява данните представени фиг. 9.3a. Въпреки това, трябва да отчитаме, че слоевете сравнени на фиг. 9.3a,b имат различни височини, в зависимост от използвания режим, което не се отчита от този анализ. Височината на слоя може да бъде отчетена чрез изчисляване на обемният коефициент на масопренос.

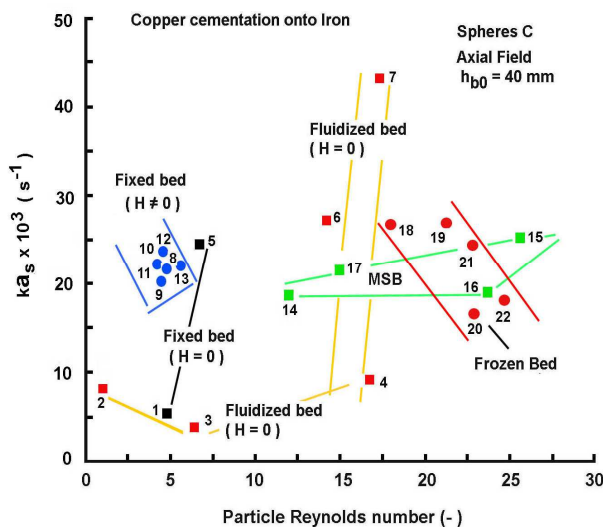
9.3.2.3. Цементация на мед: обемен коефициент на масопренос

Тъй като, на практика, имаме реактор с неподвижен слой контролиран с външно магнитно поле, формализмът в представянето на резултатите за масопреноса позволява да се изчисли обемният коефициент на масопренос дефиниран чрез уравнение (7.7).

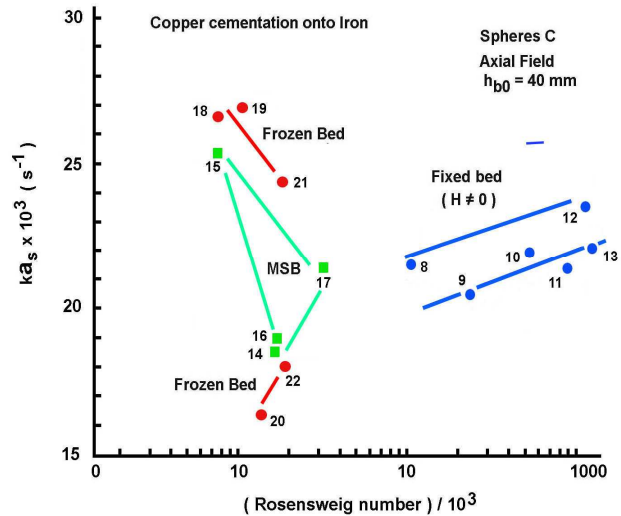
Данните, относно ka_s , са корелирани с числото на Рейнолдс (фиг. 9.4a) и числото на Розенцвайг (фиг. 9.4b). Тези две графични представяния ясно разделят изследваните режими на магнитно-асистираните слоеве.

Първата диаграма (фиг. 9.4a) ясно показва, че в **режим на неподвижен слой**, нарастващата интензивност на полето, при фиксирана скорост на потока, имаме практически същите коефициенти на масопренос, както и при **MSBs**, а също и **замръзналите слоеве**, при умерени интензивности на

полето. Трябва да се отчете, обаче, че неподвижните слоеве работят при относително ниски числа на Рейнолдс, отколкото магнитно-контролираните структури (MSB и замръзнали слоеве).



Фиг. 9.4а. Цементация на мед върху железни сфери организирани в слой асистиран от външно аксиално магнитно поле. Обмен коефициент на масообмен като функция на числото на Рейнолдс



Фиг. 9.4б. Цементация на мед върху железни сфери организирани в слой асистиран от външно аксиално магнитно поле. Обмен коефициент на масообмен като функция на числото на Розенцвайг

При използване на числото на Розенцвайг като независима променлива, ние корелираме масопреносния коефициент с величина, представляваща конкурентното действие на потока и магнитното поле. Диаграмата на фиг. 9.4b ясно разделя масопреносното поведение на всички изследвани режими. Преди всичко, неподвижните слоеве с променлива интензивност (експерименти 8-13), имат най-високата ефективност, но практически еднакви масопреносни коефициенти с тези на MSBs. Независимо от това, трябва да отчитаме, че високите стойности на числото на Розенцвайг означават доминиращо действие на магнитното поле и ниски скорости на потока.

В контекста на този анализ, с използване на числото на Розенцвайг като независима променлива, *замръзналите слоеве* имат по-добро представяне от MSBs. В допълнение, при флуидизирани и силно свити слоеве (експерименти 18 и 19) имаме най-високите масопреносни коефициенти.

10. ИЗВЛИЧАНЕ НА МЕД ОТ ВОДНИ РАЗТВОРИ С ЖЕЛЕЗНИ ЧАСТИЦИ В МАГНИТНО -АСИСТИРАНИ СЛОЕВЕ: Процеси с рецикулация на течната фаза

Изследването има за цел да покаже ефективността на различните режими на магнитно-контролираните слоеве при продължително третиране на разтворите и промяната във времето на техните масообменни характеристики.

В процеса на изследване, основният акцент е върху използването на дълги процесни времена с рецикулация на течната фаза и продължителната работа на магнитно-контролираните слоеве, отчитайки всички постигнати до този момент резултати.

10.1. Експерименти с магнитни слоеве: Основните усилия са концентрирани върху цементация на мед в условия на:

- **Неподвижен слой (Fixed bed)** в отсъствие и с прилагане на магнитно поле;
- **Флуидизиран слой (Fluidized bed)** в отсъствие на магнитно поле;

- **Магнитно стабилизиран слой** (*Magnetically stabilized beds, MSB*) при подход Magnetization FIRST;

- **Замръзнали слоеве** (*Magnetically Frozen Beds*) при подход Magnetization LAST.

Експериментите са провеждани аналогично на тези при цементация на сребро и резултатите с рециркулация са представени в таблици 10.1, 10.2 и 10.3.

Таблица 10.1. Цементация на мед върху желязо в неподвижен и флуидизиран слой. $H = 0$

Exp23 (R1) Fixed bed, $H=0$; $U = 1.573 \times 10^{-2} \text{ m/s}$; $h_{b0} = 40 \text{ mm}$; $h_b = 40 \text{ mm}$; $Re_p = 5.766$; $C_0 = 617.9 \text{ mg/L}$						
№	Time (s)	$Cu \text{ (mg/L)}$	$\Delta_{Cu} = C_0 - C_t$	$Fe \text{ (mg/L)}$	η_{Cu}	N (Number of Recirculation)
1	0	617.9	0	231.2	0	0
2	900	141.7	476.2	650.3	77.06	0.587
3	1800	286.6	331.3	530.5	53.61	1.174
4	2700	289.8	328.1	534.1	53.09	1.762
5	3600	275.9	342.0	534.4	55.34	2.349
6	4500	259.2	358.7	549.2	0.580	2.936
7	5400	243.1	374.8	561.7	60.65	3.524
1 Full circulation = $(15000/200) \times 20.43 = 1532.25$ seconds; Number of recirculation runs $N = \text{time (sec)} / 1532.25 \text{ (sec)}$						
Exp24 (R2) Weakly fluidized bed, $H=0$; $h_{b0} = 40 \text{ mm}$; $h_b = 43 \text{ mm}$; $U = 1.792 \times 10^{-2} \text{ m/s}$; $Re_p = 7.792$; $C_0 = 362.1 \text{ mg/L}$						
№	Time (s)	$Cu \text{ (mg/L)}$	$\Delta_{Cu} = C_0 - C_t$	$Fe \text{ (mg/L)}$	η_{Cu}	N (Number of Recirculation)
1	0-	362.1	0	566.8		0
2	900-	190.3	171.8	664.2	47.44	1.16
3	1800-	132.5	229.6	705.5	63.40	2.32
4	2700-	110.0	252.1	732.1	69.62	3.48
5	3600	95.04	267.06	741.6	73.75	4.65
6	4500	80.93	281.17	752.0	77.64	5.83
7	5400	67.48	294.62	753.0	81.36	6.97
1 Full circulation = $(15000/200) \times 10.32 = 774.05$ seconds; Number of recirculation runs $N = \text{time (sec)} / 774.05 \text{ (sec)}$						
Exp25 (R3) Fluidized bed, $H=0$; $h_{b0} = 40 \text{ mm}$; $h_b = 48 \text{ mm}$; $U = 2.358 \times 10^{-2} \text{ m/s}$; $Re_p = 17.456$; $C_0 = 362.1 \text{ mg/L}$						
№	Time (s)	$Cu \text{ (mg/L)}$	$\Delta_{Cu} = C_0 - C_t$	$Fe \text{ (mg/L)}$	η_{Cu}	N (Number of Recirculation)
1	0	362.1	0	566.8		0
2	900	190.3	171.8	664.2	47.44	3.55
3	1800	132.5	229.6	705.5	63.40	3.66
4	2700	110.0	252.1	732.1	69.62	5.33
5	3600	95.04	267.06	741.6	73.75	7.11
6	4500	80.93	281.17	752.0	77.64	8.88
7	5400	67.48	294.62	753.0	81.36	10.66
1 Full circulation = $(15000/200) \times 6.75 = 506.25$ seconds; Number of recirculation runs $N = \text{time (sec)} / 506.25 \text{ (sec)}$						

Изменението на концентрацията на медта в разтвора е представено на фиг. 10.1. Това е едно конвенционално представяне с ограничена възможност да се отчетат ефектите на наложените експериментални условия. Въпреки това, е възможно да се направят някои коментари:

- **При неподвижния и флуидизирания слоеве, в отсъствие на магнитно поле, показаните резултати носят класическа информация за контролирани чрез конвекция повърхностни реакции (цементацията е повърхностна реакция) и по-точно контрол на външното дифузионно съпротивление.**

Резултатите представени на фиг. 10.1а ясно показват, че с нарастване на числото на Рейнолдс като параметър на всяка крива (виж таблица 10.1), ефективността на слоя намалява.

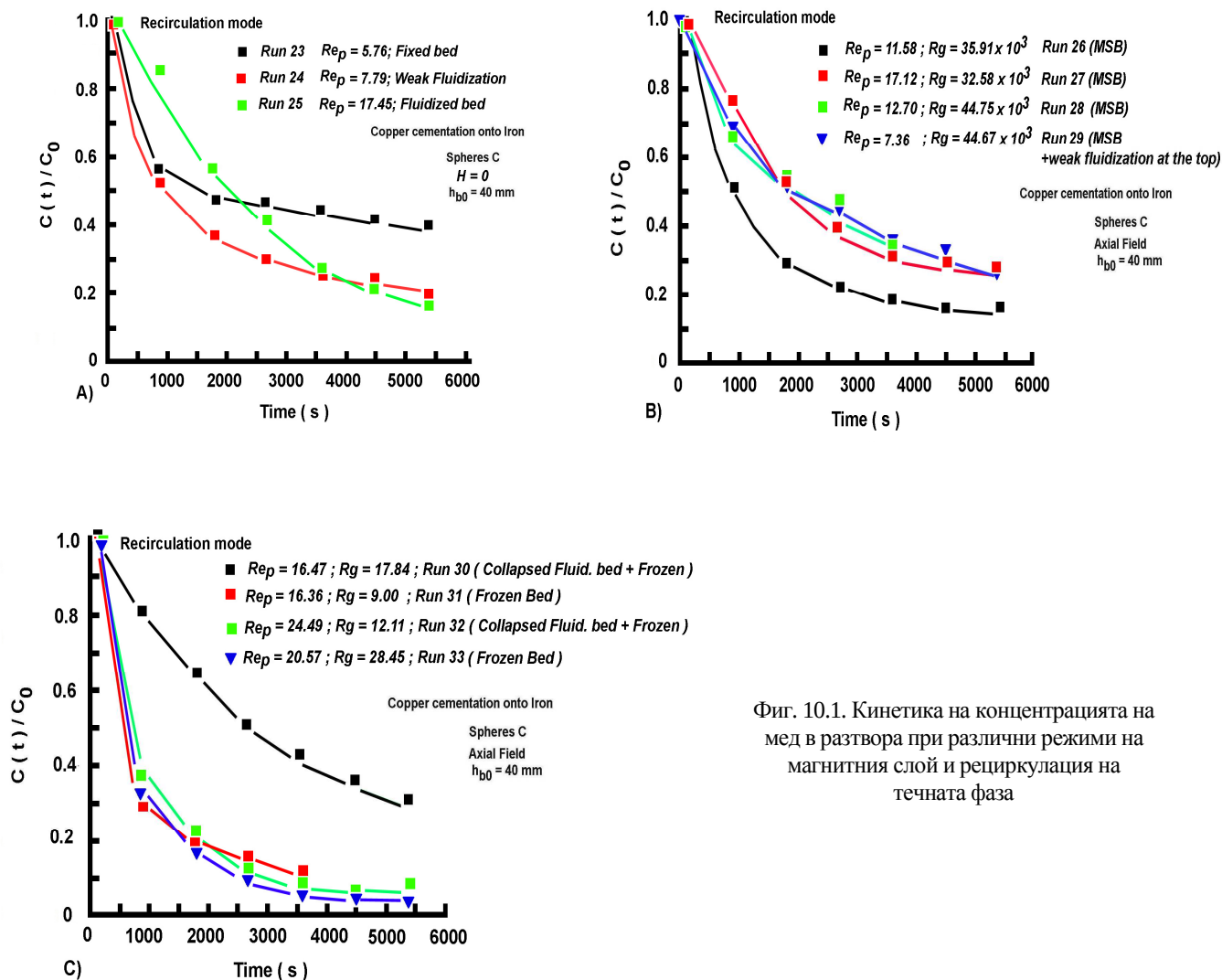
Таблица 10.2. Цементация на мед върху желязо в неподвижен и флуидизиран слой.
Режим на магнитно-стабилизиран слой (MSB)

Exp26 (R4) MSB; $H = 4.120 \text{ kA/m}$; $h_{b0} = 40 \text{ mm}$; $h_b = 45 \text{ mm}$; $U = 1.565 \times 10^{-2} \text{ m/s}$; $Re_p = 11.58$; $C_0 = 91.82 \text{ mg/L}$; $Bo = 398.61$; $Rg = 35.917 \times 10^3$						
№	Time (s)	$Cu \text{ (mg/L)}$	$Fe \text{ (mg/L)}$	$\Delta_{Cu} = C_0 - C_t$	η_{Cu}	N (number of Recirculation)
1	0	91.82	606.5	0	0	0
2	900	46.46	649.5	46.36	49.40	1.179
3	1800	26.42	655.8	65.4	71.22	2.359
4	2700	20.49	678.8	71.33	77.68	3.53
5	3600	17.12	690.8	74.7	81.35	4.719
6	4500	14.26	696.7	77.56	84.46	5.899
7	5400	14.59	688.7	77.23	84.11	7.079
1 Full circulation = $(15000/200) \times 10.17 = 762.75$ seconds; Number of recirculation runs $N = \text{time (sec)} / 762.75 \text{ (sec)}$						
Exp27 (R54) MSB; $H = 8.240 \text{ kA/m}$; $h_{b0} = 40 \text{ mm}$; $h_b = 48 \text{ mm}$; $U = 2.313 \times 10^{-2} \text{ m/s}$; $Re_p = 17.12$; $C_0 = 686.3 \text{ mg/L}$; $Bo = 398.61$; $Rg = 32.88 \times 10^3$						
№	Time (s)	$Cu \text{ (mg/L)}$	$Fe \text{ (mg/L)}$	$\Delta_{Cu} = C_0 - C_t$	η_{Cu}	N (number of Recirculation)
1	900	686.3	195.0	0	0	0
2	1800	523.4	338.6	162.9	23.73	1.744
3	2700	355.9	459.6	330.4	48.14	3.488
4	3600	275.6	536.4	410.7	59.84	5.232
1 Full circulation = $(15000/200) \times 6.88 = 516$ seconds; Number of recirculation runs $N = \text{time (sec)} / 516 \text{ (sec)}$						
Exp28 (R6) MSB; $H = 6.180 \text{ kA/m}$; $h_{b0} = 40 \text{ mm}$; $h_b = 45 \text{ mm}$; $U = 1.717 \times 10^{-2} \text{ m/s}$; $Re_p = 12.70$; $C_0 = 665.8 \text{ mg/L}$; $Bo = 398.61$; $Rg = 44.75 \times 10^3$						
№	Time (s)	$Cu \text{ (mg/L)}$	$Fe \text{ (mg/L)}$	$\Delta_{Cu} = C_0 - C_t$	η_{Cu}	N (number of Recirculation)
1	0	665.8	195.0	0	0	0
2	900	439.8	338.6	226.0	33.94	1.294
3	1800	351.3	459.6	314.5	47.23	2.588
4	2700	306.4	536.4	359.4	53.98	3.883
5	3600	226.6	580.7	439.2	65.96	5.177
1 Full circulation = $(15000/200) \times 9.27 = 695.25$ seconds; Number of recirculation runs $N = \text{time (sec)} / 695.25 \text{ (sec)}$						
Exp29 (R7) MSB; $H = 2.060 \text{ kA/m}$; $h_{b0} = 40 \text{ mm}$; $h_b = 45 \text{ mm}$; $U = 9.93 \times 10^{-3} \text{ m/s}$; $Re_p = 7.353$; $C_0 = 658.8 \text{ mg/L}$; $Bo = 398.61$; $Rg = 44.67 \times 10^3$						
№	Time (s)	$Cu \text{ (mg/L)}$	$Fe \text{ (mg/L)}$	$\Delta_{Cu} = C_0 - C_t$	η_{Cu}	N (number of Recirculation)
1	0	658.8	219.8	0	0	0
2	900	450.1	366.8	208.7	31.67	0.749
3	1800	342.4	499.4	316.4	48.02	1.498
4	2700	300.2	519.4	358.6	54.43	2.247
5	3600	235.5	574.3	423.3	64.25	2.996
6	4500	217.0	632.5	441.8	67.06	3.745
7	5400	172.5	608.7	486.3	73.81	4.494
1 Full circulation = $(15000/200) \times 16.02 = 1201.5$ seconds; Number of recirculation runs $N = \text{time (sec)} / 1201.5 \text{ (sec)}$						

Таблица 10.3. Цементация на мед върху желязо в неподвижен и флуидизиран слой.
Режим на замръзнал слой (Frozen bed)

Exp 30 (R8) Weak Fluidization + Frozen Bed; $H = 4.120 \text{ kA/m}$ $h_{b0} = 40 \text{ mm}$; $h_b = 45 \text{ mm}$; $U = 2.22 \times 10^{-2} \text{ m/s}$; $Re_p = 7.353$; $C_0 = 204.8 \text{ mg/L}$; $Bo = 398.61$; $Rg = 17.849 \times 10^3$						
№	Time (s)	$Cu (\text{mg/L})$	$Fe (\text{mg/L})$	$\Delta_{Cu} = C_0 - C_t$	η_{Cu}	N (number of Recirculation)
1	0	204.8	664.1	0	0	0
2	900	164.5	687.1	40.3	19.67	1.678
3	1800	132.2	783.3	72.6	35.44	3.356
4	2700	103.7	807.6	101.1	49.36	5.034
5	3600	88.11	814.5	116.69	56.97	6.773
6	4500	74.88	803.4	129.92	63.43	8.391
7	5400	63.52	734.7	141.28	70.00	10.06
1 Full circulation = $(15000/200) \times 7.15 = 536.25$ seconds; Number of recirculation runs $N = \text{time (sec)} / 536.25 \text{ (sec)}$						
Exp 31 (R9) Weak Fluidization + Frozen Bed; $H = 2.160 \text{ kA/m}$ $h_{b0} = 40 \text{ mm}$; $h_b = 50 \text{ mm}$; $U = 2.21 \times 10^{-2} \text{ m/s}$; $Re_p = 7.353$; $C_0 = 596.3 \text{ mg/L}$; $Bo = 239.166$; $Rg = 9.005 \times 10^3$						
№	Time (s)	$Cu (\text{mg/L})$	$Fe (\text{mg/L})$	$\Delta_{Cu} = C_0 - C_t$	η_{Cu}	N (number of Recirculation)
1	0	596.3	282.1	0	0	0
2	900	184.8	693.6	411.5	69.00	1.666
3	1800	115.9	719.4	480.4	80.56	3.333
4	2700	95.00	774.6	501.3	84.06	5.0
5	3600	68.84	780.3	527.46	88.45	6.666
1 Full circulation = $(15000/200) \times 7.20 = 540.0$ seconds; Number of recirculation runs $N = \text{time (sec)} / 540.0 \text{ (sec)}$						
Exp 32 (R10) Collapsed bed+ Frozen Bed; $H = 6.180 \text{ kA/m}$; $h_{b0} = 40 \text{ mm}$; $h_b = 90 \text{ mm}$; $U = 3.30 \times 10^{-2} \text{ m/s}$; $Re_p = 24.492$; $C_0 = 640.1 \text{ mg/L}$; $Bo = 159.44$; $Rg = 12.117 \times 10^3$						
№	Time (s)	$Cu (\text{mg/L})$	$Fe (\text{mg/L})$	$\Delta_{Cu} = C_0 - C_t$	η_{Cu}	N (number of Recirculation)
1	0	640.1	543.7	0	0	0
2	900	236.3	902.7	404.8	63.08	2.494
3	1800	132.5	994.0	507.6	79.30	4.989
4	2700	74.60	990.0	565.5	88.34	7.484
5	3600	46.28	1033	593.82	92.76	9.979
6	4500	35.13	1029	604.97	94.5	12.474
7	5400	46.80	1027	593.3	92.68	14.968
1 Full circulation = $(15000/200) \times 4.810 = 360.75$ seconds; Number of recirculation runs $N = \text{time (sec)} / 360.75 \text{ (sec)}$						
Exp 33 (R11) Collapsed bed+ Frozen Bed; $H = 10.300 \text{ kA/m}$; $h_{b0} = 40 \text{ mm}$; $h_b = 80 \text{ mm}$; $U = 2.78 \times 10^{-2} \text{ m/s}$; $Re_p = 20.57$; $C_0 = 640.1 \text{ mg/L}$; $Bo = 79.722$; $Rg = 28.456 \times 10^3$						
№	Time (s)	$Cu (\text{mg/L})$	$Fe (\text{mg/L})$	$\Delta_{Cu} = C_0 - C_t$	η_{Cu}	N (number of Recirculation)
1	0	620.5	356.9	0	0	0
2	900	193.2	701.4	427.3	68.86	3.174
3	1800	107.0	771.7	513.5	82.75	6.349
4	2700	62.44	797.8	558.06	89.93	9.52
5	3600	42.07	821.3	578.43	93.21	12.698
6	4500	26.40	822.5	594.1	95.74	15.873
7	5400	20.72	834.4	599.78	96.66	19.047
1 Full circulation = $(15000/200) \times 3.78 = 283.5$ seconds; Number of recirculation runs $N = \text{time (sec)} / 283.5 \text{ (sec)}$						

Този ефект най-ясно се демонстрира от данните, отнасящи се за флуидизиран режим на слоя. Намалването на относителната скорост флуид-частици означава нарастване на външното дифузионно съпротивление на масопреноса. Поради тази причина, точките съответстващи на по-големите числа на Рейнолдс представят по-бавно намаляващата (с времето) концентрация на медта в разтвора.



Фиг. 10.1. Кинетика на концентрацията на мед в разтвора при различни режими на магнитния слой и рецикулация на течната фаза

- **Магнитно-стабилизиращият слой** е режим с фиксирано подреждане на частиците, което позволява да се отчетат ефектите, както на скоростта на флуида, така и на интензивността на приложеното поле.

Структурата на MSB може ясно да се оцени от масопреносна гледна точка, в началните етапи на процеса, когато повърхността на железните сфери е още незаета от медни цементационни депозити. Разглеждайки внимателно резултатите (виж фиг.10.1b) от временния интервал 0–1800 s, може да се каже, че при увеличаване на скоростта на флуида, концентрацията на мед в разтвора намалява по-бързо, т.е. имаме отчетлив ефект на намалено външно дифузионно съпротивление на масопреносния процес.

- **Замръзналият слой** е втората възможност да се създаде неподвижна структура от частици при висока скорост на флуидния поток. За разлика от *обикновения неподвижен слой* и MSB, работещи

с подхода Magnetization FIRST, тук началните условия позволяват прилагане на високи скорости на флуида. В резултат на това, когато слой започва да колабира, при бавно нарастване на интензивността на полето, подреждането на частиците е по-ориентирано по силовите линии, отколкото при MSB, което в крайна сметка определя структурата на образуваните *замръзнали слоеве*. Представените на фиг. 10.1с резултати ще бъдат коментирани от няколко гледни точки:

1. Нарастването на скоростта на флуида изисква повишаване на интензивността на полето необходима за замръзване на слоя. Следователно, може да се очаква, че с нарастване скоростта на флуидния поток извличането на медта ще става по-бързо. Представените графични резултати, обаче, показват по-добро протичане на процеса при умерени скорости и интензивности, отколкото при високи скорости на потока и силни полета. Това разпределение на резултатите може да се обясни със структурите на слоя, образувани в режим на *замръзнал слой*. При високи скорости на потока са необходими високи интензивности на полето за замръзване и образуваните агрегати са силно изтеглени по силовите линии, с канали между тях. Тези канали са с по-малка контактна повърхност отколкото структурите на слоя, образувани при по-ниски скорости на потока и съответно по-ниски „замръзващи интензивности“ на полето.

2. Ние трябва да отчитаме, че използването на числото на Рейнолдс е условно и до някаква степен некоректно, защото структурите на слоя са различни, но това практически е единственият начин да се свържат разглежданите тук експерименти с тези, провеждани в обикновени (без прилагане на магнитни полета) неподвижни или флуидизирани слоеве.

10.2. Макрокинетика на цементацията: представяне чрез броя рециркулации на течността

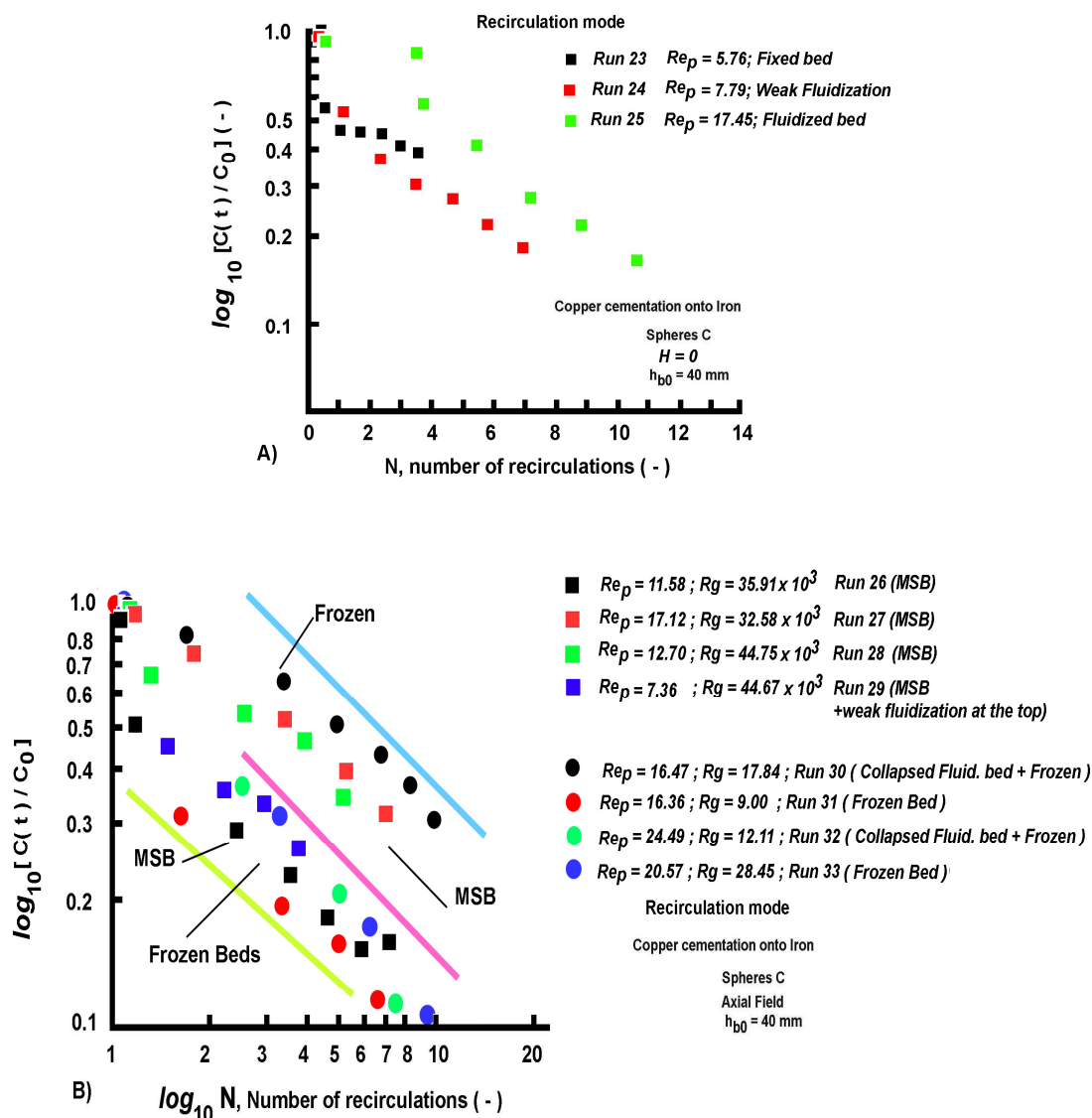
Един алтернативен подход, при анализа на току що коментираните резултати, е представянето на временната промяна на концентрацията на мед в разтвора, като функция на броя рециркулации на обема обработвана течност през слоя N_{rec} .

Промяната във времето на концентрацията на медта в разтвора, в отсъствие на магнитно поле, е представена чрез броя на рециркулациите на течността и е показана на фиг. 10.2а. Както и при предишното коментиране на тези резултати (виж фиг. 10.1а), намаляването на относителната скорост флуид-частици, води до намалена скорост на извличане на медта от разтвора.

Графичното представяне ясно разделя резултатите, съответстващи на режим на MSB от тези, получени в режими на *Frozen beds*. При работа в режим MSB се наблюдава по-бързо намаляване на концентрацията, при по-малък брой рециркулации, следователно, по-малка скорост на потока, по-малък брой рециркулации, при зададен временен интервал.

Данните, представени на фиг. 10.2b, определят две зони: *зона на MSB* и *зона на Frozen Bed*. И при двете зони, поне визуално може да се приеме, че скоростта на намаляване на концентрацията с увеличаване на броя на рециркулациите, е практически еднаква, но това става при различни обемни скорости на флуида през слоя. Отчитайки факта, многократно коментиран в тази дисертация, че при определени условия MSB и *Frozen Bed*, могат да имат близки структури, то в зоните, отбелязани на фиг. 10.2b са посочени тези съвпадения, които по-скоро са изключения, а не основна тенденция на поведение на магнитно-контролираните слоеве.

При този анализ трябва да отчитаме, че *малкият брой рециркулации* в режим на *замръзнал слой*, където скоростта на флуида е по-висока от тази при MSB, простичко означава *по-късо процесно време*. Следователно, ние и тук не можем да сравняваме ефективностите на магнитно-контролираните слоеве, както в режим MSB така и тези на *замръзналите слоеве*, на основата на броя на рециркулациите на течността.



Фиг. 10.2. Макрокинетика на цементацията на мед върху желязо в магнитно-асистирани слоеве, представени като функция на броя на рецикулации на течността

10.3. Ефективност на процеса: корелиране с числото на Розенцвайг

Конкурентните действия на флуидизация поток и магнитното поле може да се представи чрез числото на Розенцвайг. Графиките представени на фиг. 10.3 позволяват да се види как ефективността на различните режими се променя във времето:

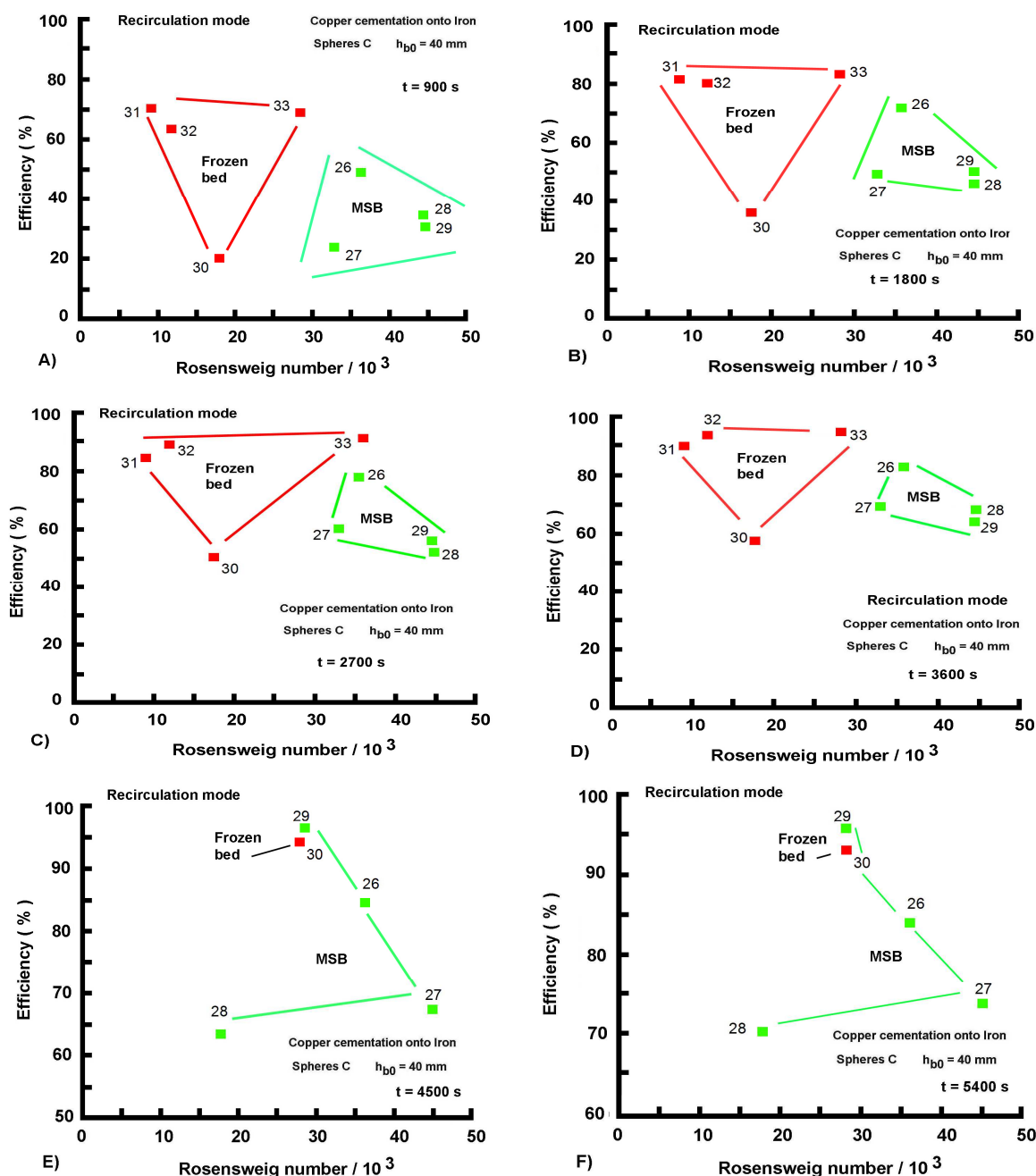
- Когато слой е със свежа контактна повърхност (виж фиг. 10.3a,b), положителният ефект от високата относителна скорост флуид-желязна повърхност е повече от ясен, като замръзналите слоеве демонстрират по-висока ефективност от режима на MSB.

Тези резултати потвърждават получените при кратковременните експерименти и тези с рецикулация, където високите ефективности на извличане в режим на замръзнал слой беше свързан с високите коефициенти на масопренос в тези структури на слоя.

- С нарастване на процесното време, ефективността на замръзналите слоеве остава висока (виж фиг. 10.3c,d) и може да се каже, сравнима, но тази на MSB, винаги остава по-ниска от тази на Frozen Beds.

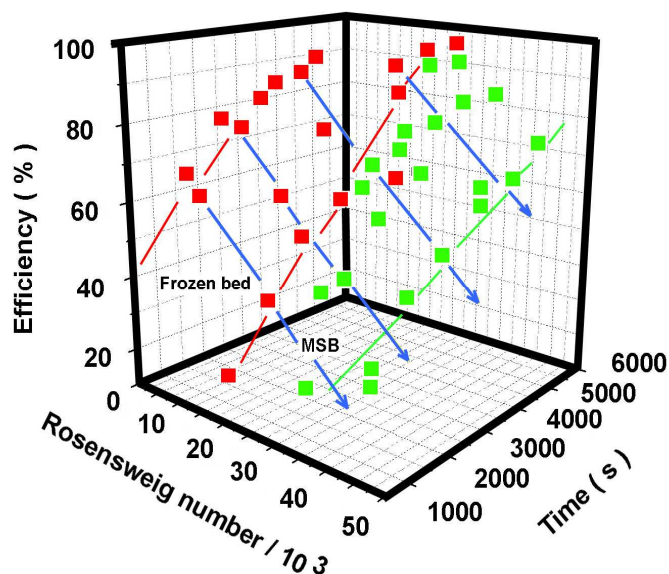
Относно точките, отговарящи на висока ефективност на MSB на фиг. 8.3b,c,d, може да се допусне, че с нарастване на процесното време, по-голямата контактна повърхност в този режим резултира в по-висока ефективност при замръзналите слоеве, скоростта на флуида е по-висока, но активната контактна повърхност е ограничена до тази на каналите между агрегатите.

При големи времена (виж фиг. 10.e,f), отново се наблюдава висока ефективност на режима на MSB, но макар и представен само с една експериментална точка, режимът на Frozen bed, отново демонстрира своето преимущество при провеждане на процеса на цементация.



Фиг. 10.3. Ефективност на процеса на цементация в различни режими на слоя и фиксирани моменти от продължителността на процеса и условия на рецикулация на течната фаза

Всички анализирани до тук резултати, организирани в тримерна диаграма са представени на фиг. 10.4. Очевидно е, че MSB демонстрира висока ефективност на масопреноса при дълги процесни времена, докато при краткотрайни операции по-доброто представяне е това на замръзналите слоеве. Ефективностите на тези слоеве нарастват с увеличаване на процесното време, но винаги са по-ниски от тези на замръзналите слоеве.



Фиг. 10.4. Тримерно представяне на ефективността на извличане на мед чрез цементация в магнитно -контролирани слоеве като функция на времето и числото на Розенцвайг. Сините стрелки показват посоката на намаляване на ефективността на процеса

10.4. Визуални наблюдения на процеса на цементация

С цел онагледяване на процеса на цементация на мед, на фиг. 10.5 и фиг. 10.6 са представени снимки на частиците (сферите) в слоя (фиг.10.5) и сравнени с тези в началото на процеса (фиг.10.6). Ясно се вижда покритието от мед в контрастен тъмночервен цвят. Тези резултати съответстват на процеси с рециркулация и продължителност 5400s.



A)



B)

Фиг. 10.5. Слой от железни сфери с цементирана мед върху повърхността им
A) Флуидизиран слой; B) Магнитно-стабилизиран слой



А)



В)

Фиг. 10.6. Фотоснимки, даващи възможност да се сравнят визуално повърхностите на изходните железни сфери и тези с цементирана мед
А) Далечен план; В) Близък план

10.5. Изводи

Резултатите получени при цементация на мед в режим на рецикулация на течната фаза могат да бъдат обобщени както следва:

- За краткотрайни операции, както при непрекъснат поток на флуида (постоянна входна концентрация), така и при режим на рецикулация, имаме практически еднакви ефективности на създаваните структури от железни сфери;
- При нарастване на процесното време, по-голямата контактна повърхност на MSBs, осигурява по-висока ефективност на процеса на цементация, но при скорости по-ниски от тези, при замръзнали слоеве;
- Замръзналите слоеве са по-ефективни при къси процесни времена.

11. ОБОБЩЕНИЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ ОТ ЕКСПЕРИМЕНТИТЕ

11.1. Реализация на процеса на цементация в нови условия

Провеждането на процеса на цементация на метали, с примери на сребро и мед, във всички възможни режими на магнитно-асистираните слоеве е съществен нов резултат в областта на прилагане на тази ефективна техника за контакт флуид-твърда фаза и реализирането на повърхностна химична реакция.

Съществуващите до момента резултати се отнасят основно за провеждане на процеса на цементация в неподвижни и флуидизирани слоеве. Настоящата работа сравнява работата на тези

слоеве в присъствие и отсъствие на магнитно поле. Основите резултати могат да бъдат представени като:

- ефективността на провеждане на процеса на цементация в неподвижен слой е по-висока от тази, в режим на флуидизиран слой. Основното обяснение дадено в тази дисертация и подкрепено от експерименталните резултати, е че с преминаването в режим на флуидизиран слой, намалява относителната скорост между флуида и частиците на метала-цементатор, което води до по-високо външно дифузионно съпротивление в сравнение с това, наблюдавано в неподвижен слой. Независимо от по-високата си ефективност, приложението на неподвижните слоеве е ограничено отгоре от точката на минимална флуидизация;

- при неподвижни слоеве, с прилагане на външно магнитно поле, се наблюдава повишаване на ефективността на процеса, което е обяснено с възникването на магнито-хидродинамични ефекти, в резултат на силните магнитни градиенти между сферите на метала-цементатор. Този ефект беше най-силно изявен при цементацията на мед от водни разтвори и в по-малка степен при цементацията на сребро от тиосулфатни разтвори. От гледна точка на съществуващите в литературата експериментални факти, наблюдаването на този ефект и неговото документиране е нов резултат в областта на цементацията;

- прилагането на различни режими на магнитно-асистираните слоеве за цементация на метали, всъщност представлява провеждане на процеса в неподвижни структури от частици на метала-цементатор, при което с помощта на външното магнитно поле и скоростта на течността се контролират както ефективната контактна повърхност, така и външното дифузионно съпротивление на процеса на масопренос. В този аспект, най-ефективни са замръзналите слоеве, получени при подхода Magnetization LAST. Този подход създава възможност за работа при работни скорости на флуида, по-високи от тези, възможни при магнитно-стабилизираните слоеве (при подхода Magnetization LAST), а от там и подобряване на масопреносните характеристики;

- представените по-горе резултати са силно изразени при провеждане на процеса в краткотрайни експерименти, при което всички слоеве, независимо от реализираните режими, са със свежа повърхност на метала-цементатор;

- при рециркулация на разтвора, ефективността на процеса, независимо от режима на слоя, нараства с времето, но винаги остават разликите в ефективностите, наблюдавани при краткотрайните експерименти;

- процесът на цементация с рециркулация на разтвора води до натрупване на голямо количество желязо в обема на слоя, покриване на отложените депозити и затрудняване на процеса. Това е проблем, който трябва да бъде разгледан в бъдещи изследвания, той е решим, но неговото развитие и изследване е извън темата на настоящата дисертация.

11.2. Нови възможности за приложение на магнитно-асистираните слоеве

Използването на магнитно-асистираните слоеве за цементация на метали е една нова възможност за приложение на тази високоефективна техника за интензифициране на контактни процеси флуид-твърда фаза. В това твърдение, ние отчитаме съществените разлики между постигнатите в дисертацията резултати и съществуващите в литературата изследвания.

Новите възможности за прилагане на магнитно-асистираните флуидизирани слоеве поставят редица експериментални задачи, които независимо от факта, че не са решени в настоящата задача, могат да се формулират както следва:

- влияние на височината на слоя върху ефективността на процеса;
- влияние на промяната на ориентацията на полето от аксиална в напречна, върху цялостната реализация на процеса на цементация;
- определяне на аксиалната дисперсия на слоя, което ще позволи да се конструира адекватен математичен модел за определяне на масопреносните коефициенти;

- определяне на активната повърхност достъпна за цементирането, отчитайки агрегиране на частиците на метала-цементатор и образуването на преференциални пътища за движение на флуида.

11.3. Възможности за описание на процеса на цементирането в магнитно-асистираните слоеве

В настоящата дисертация, реализацията на процеса на цементирането в магнитно-асистираните слоеве е представена на интегрално ниво, чрез ефективността на извличане η . Тази оценка, ни дава възможност, да видим кои режими са най-ефективни и да се направи физическо обяснение за това. Ефективността на процеса е корелирана, на базата на експериментални данни, с числото на Розенцвайг.

По-задълбоченото описание на процеса на масопренос използва опростен модел на реактор с идеално изместване без отчитане на аксиалната дисперсия. Това опростяване е направено специално, за може да се извърши предварителна оценка на провеждания масопреносен процес чрез стойностите на обменните коефициенти на масообмен.

Определените, на базата на този опростен модел, обменни коефициенти ka_s , всъщност отчитат невъзможността да се определи ефективната повърхност a_s участваща в процеса, защото активната част е тази на каналите, където процесът се контролира чрез конвекцията на флуида, докато в обема на агрегатите доминира от дифузионен пренос, без конвекция. Това е основната физическа причина за този подход. Независимо от това, получените резултати ясно показват, че високата ефективност на процеса е пропорционална на нарастване на обменните коефициенти на масопренос.

12. МАГНЕТИТЪТ КАТО АДСОРБЕНТ ЗА ОПАСНИ МЕТАЛИ ОТ ВОДНИ РАЗТВОРИ

Магнетитът, или още железен ферит ($FeO \bullet Fe_2O_3$) е естествен минерал, който също така, може да бъде и лесно синтезиран в лабораторни условия от разтвори, съдържащи железни йони. Освен това, магнетитът демонстрира добри адсорбционни характеристики по отношение на широк спектър от вещества като разтворени метали, колоиди, органични и биоорганични вещества, и е един екологически инертен материал с ниска цена.

12.1. Точка на нулев заряд (Point of Zero Charge, PZC)

Повърхностната адсорбция се извършва чрез $Fe-OH$ групи върху повърхността на Fe оксиди и в резултат на формирането на лигандните обвивки върху повърхностите на Fe атоми. Тези групи достигат позитивен заряд чрез дисоциация ($\equiv FeOH \rightarrow \equiv FeO^- + H^+$) или асоциация ($\equiv FeOH + H^+ \rightarrow \equiv FeOH_2^+$) на протони. Зарядите на повърхността зависят от pH .

Най-често PZC на магнетита се приема равен на 6.4 при стайна температура, но стойностите зависят силно от температурата и начина, по който е синтезиран магнетита, а също така и условията на измерване. Стойността на PZC варира с промяна на концентрацията на частиците, йонната сила на средата и концентрацията на противойоните. Развитието на електростатичното поле около частиците от магнетит при кисели и алкални условия, твърде различни от pH на PZC , може да предотврати агрегирането на частиците чрез сили на отблъскване между еднакво заредени повърхности. PZC може също да се определи за магнетита и при $pH 7.9 \pm 0.1$.

12.2. Размери на адсорбента

Едрите частици от магнетит доминират в литературата преди ерата на модерната нанотехнология. Едрите частици демонстрират специфична повърхност, съпоставима с тези на всички други метални оксиди, използвани за същите цели, т.е. почистване на отпадъчни води.

Едрите частици магнетит се срещат понякога в големи количества в морски и речни пясъци. Такива пясъци съдържат частици от микронен размер, имат голяма подвижност и се флуидизират лесно с газ или течност. Силикати, карбонати и други следи, влияещи върху цвета и повърхностните сорбционни характеристики, са често срещани замърсители върху повърхността на частиците. Желаният размер на частиците лесно се постига чрез пресяване.

В последните две десетилетия, наноматериалите се изследват интензивно поради техните малки размери, голяма специфична повърхност, ниска цена и лесно производство. Някои от най-атрактивните качества са свързани с голямата и контролирана специфична повърхност, ниска цена и отсъствие на токсичност до някаква степен, и възможността да се работи в класически процеси с разбъркване на замърсената водна среда.

12.3. Разделяне (сепарация)

Сепарацията на магнитните частици от водните разтвори и безопасното депониране не са коментирани в изследванията, дискутирани до сега.

- **Идеално смесване в съдове** (периодични операции), последвано от магнитно или механично сепариране на магнитните носители. Този подход изисква големи обеми за адсорбционния период и последваща организация на сепарационните процеси чрез филтруване с мембрани или магнитни методи.

- **Магнитната сепарация** и високоградиентната магнитна сепарация (Magnetic separation and High-Gradient Magnetic Separation (HGMS)) са процеси, широко прилагани при обработка на минерали, третиране на води и други приложения за опазване на околната среда.

- **Адсорбция в неподвижен слой.** Използва се, когато депонираните вещества остават върху повърхността на магнитните частици и могат безопасно да бъдат складирани след това.

12.4. Едри частици или наночастици

Основният проблем при сорбцията с наночастици е невъзможността да се организира ефективна операция в неподвижен слой, защото тази контактна техника работи твърде добре с частици по-големи от $100\ \mu m$. Даже и с магнетитови части в микронния диапазон, образуването на канали и ограничената скорост на потока не позволяват да се приложи техниката на неподвижния слой.

Следователно, от гледна точка на организация на процеса, наночастиците могат да работят само в периодични операции с разбъркване на течната фаза, което всъщност, е същата операция извършвана в лабораторен мащаб, а след това извличани чрез HGMS. HGMS е скъпо оборудване и неговото прилагане трябва внимателно да се анализира преди конструиране и проектиране на целия сепарационен процес. От друга страна, едрите частици работят много добре в неподвижен слой, което е доказано от множеството приложения в сорбционни процеси.

12.5. Една алтернатива за адсорбционно-сепарационна техника

Алтернативният подход при сорбцията с магнитни адсорбенти трябва да комбинира свойствата на операция в неподвижен слой, правеща невъзможно обратното смесване на твърдата фаза и компактност на масата от адсорбенти, необходима за осъществяване на магнитната сепарация. В контекста на това твърдение, ние обръщаме внимание на магнитно-асистираната флуидизация. Тази техника позволява слой от магнитни частици да работи в режим на неподвижен слой при скорости по-високи от точката на минимална флуидизация в отсъствие на поле. Операцията в режим на MSB практически отстранява използването на допълнителна магнитна сепарация на фините частици от големи обеми на обработена течност, една практика коментирана подробно в този анализ и често използвана при третиране на отпадъчни води с железни оксиди като сорбенти.

13. ЦЕМЕНТАЦИЯ НА СРЕБРО ВЪРХУ ЕСТЕСТВЕН МАГНЕТИТ

Извличането на скъпоценни метали от отработени цианидни и нецианидни разтвори има голямо икономическо значение. Настоящата част разглежда извличането на сребро от отработени тиосулфатни разтвори посредством естествен магнетит (магнетитов пясък). Магнетитът демонстрира силни, почти полупроводникови свойства и сравнително малка специфична повърхност, но неговото използване за извличане на сребро не е изследвано обстойно досега.

Настоящата глава представя резултатите, получени при използването на естествен магнетит като повърхност за формиране на цементационни депозити, поради следните причини: магнетитът (както естествения така и синтетичния) е материал с ниска цена; магнетитът може да се използва като адсорбент за множество вещества от водни разтвори; магнетитът може да се отделя от разтвора чрез магнитни сепаратори, което елиминира използването на разделителни процеси като седиментация, филтруване и центрофугиране, с висока стойност на операциите и загуба на твърда фаза.

Основните въпроси, които възникват при извличането на сребро посредством естествен магнетит, на този начален етап на изследвания, са:

- а) установяване механизма на извличане: адсорбция или цементация;
- б) формата на депозитите и тенденциите на тяхната еволюция във времето;
- в) какъв е ефекта на рН и типа на киселината, използвана за първоначално третиране на разтвора.

13.1. Експерименти

13.1.1. Използвани материали

Магнетитовият пясък е взет от естествено находище в близост до река Искър и след това разделен на фракции чрез пресяване. Използвана е фракция $125 - 200 \mu m$ (ситов диаметър). Магнетитът се третира предварително във флуидизиран с въздух слой за механично почистване на повърхността от механични замърсявания: интензивното триене между частиците позволява отстраняването преди всичко на SiO_2 от повърхността на магнетита и придаващ на насипната маса кафяв цвят. В резултат на това предварително третиране, магнетитът придобива черен металически цвят. След механичното третиране, магнетитът се измива с дестилирана вода и изсушава. Частиците са почти кръгли, със сферичност около 0.8 (виж фиг. 13.1) и плътност $5140 kg/m^3$.

13.1.2. Процедури

Магнетит с фиксирана маса (5g или 10g) се поставя в колба с отработен фиксажен разтвор и се разклаща на лабораторна клатачна машина за 60 min, при обороти 220 rpm. Предварителната промяна на рН беше осъществявано чрез добавяне към тиосулфатния разтвор на 1ml H_2SO_4 (0.1M, 1M, 2M, 1%, 2% и 5%). Стойността на рН е променяна в границите от 2.5 до 6.4 и измервана чрез рН-метър.

След всяко третиране, разтворите се разделят от твърдата фаза чрез филтруване и се изследват за елементно съдържание, а твърдата фаза - за микроскопски изследвания.

13.2. Резултати и коментари

13.2.1. Експериментални резултати: процес на извличане на сребро

Резултатите, отнасящи се до процеса на извличане, са представени най-добре на снимките (виж фигури 13.2, 13.3, 13.4, 13.6 и 13.7), показващи ясно формирането на едри депозити от сребро върху повърхността на магнетита. Формите на депозитите и тяхната дебелина, както и нарастването на количеството желязо в разтвора (виж таблица 13.2 относно съдържанието на желязо) ясно показват, че процесът на извличане на сребро е цементация. Предварителното третиране със сярна киселина 0.1M и 1%, води до най-голям добив на сребро (виж таблица 13.3) при $pH \approx 6.4$. Понижаването на

pH (виж таблица 13.2) намалява количеството на извлеченото сребро, независимо от факта, че количеството на желязото, отделено в разтвора, нараства (виж фиг. 13.5). Резултатите представени на фиг. 13.5 сочат, че приблизително двукратно нарастване на количеството на магнетита, води до почти два пъти по-голямо количество на извлеченото сребро, но тенденцията, в резултат на промяната на pH , остава. Третирането със сярна киселина, когато разтворът остава в границите 5.7–6.4 е оптимално, при условията на провежданите експерименти.

Успешното развитие на процеса е възможно в диапазона $pH \approx 5-7.6$, който съвпада с експериментално установените условия за максимален добив на сребро чрез цементация върху естествен магнетит. Освен това, този диапазон на изменение на pH е твърде близък до точката на нулевия заряд (Point of Zero Charge **PZC**) на магнетита.

Таблица 13.2. Ефект на натоварването с магнетит и третирането със сярна киселина върху добива на сребро.
Време за експозиция 60 min

Проба	Fe_3O_4 (g)	H_2SO_4 третиране (1ml към разтвора на тиосулфат)	pH	Ag (mg / L)	Ag добив %
S0		-	6.4	665.7	
S1	5	0.1M	6.4	605.9	8.98
S2	5	1M	4.0	618.9	7.03
S3	5	2M	3.2	625.8	5.99
S4	10	0.1M	6.3	598.4	10.10
S5	10	1M	3.8	615.0	7.6
S6	10	2M	2.9	619.5	6.94
S7	5	1%	6.1	604.0	9.26
S8	5	2%	6.1	611.4	8.15
S9	5	5%	5.9	604.5	9.26
S10	10	1%	6.0	587.9	11.82
S11	10	2%	6.0	586.9	11.87
S12	10	5%	5.7	588.5	11.59

Таблица 13.3. Елементен състав на разтвора от тиосулфат след третиране с магнетит
Време за експозиция 60 min

S	Fe_3O_4 (g)	SA 1ml	Ag (mg / L)	Fe %	Al	Cu	Ca
S0		-	665.7	29.75	4.858	0.405	16.95
S1	5	0.1M	605.9	47.75	3.270	1.605	34.91
S2	5	1M	618.9	73.14	14.03	1.625	36.76
S3	5	2M	625.8	98.05	24.08	1.515	39.39
S4	10	0.1M	598.4	67.89	3.735	1.415	44.24
S5	10	1M	615.0	120.6	15.92	2.465	48.96
S6	10	2M	619.5	168.0	28.92	3.015	52.16
S7	5	1%	604.0	51.60	4.035	0.760	39.39
S8	5	2%	611.4	49.56	4.135	0.500	33.41
S9	5	5%	604.5	54.52	5.170	0.350	32.91
S10	10	1%	587.9	74.41	3.785	1.555	47.72
S11	10	2%	586.9	83.87	3.760	1.370	43.70
S12	10	5%	588.5	91.47	4.530	2.040	46.45

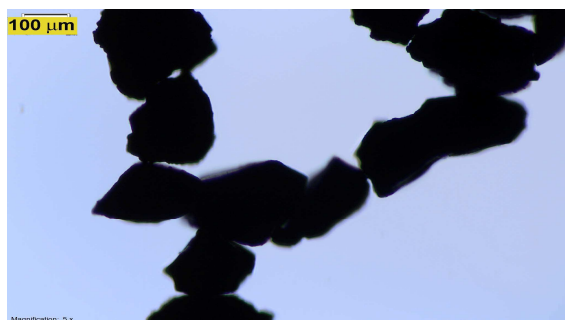
S - проба; SA - сярна киселина

13.2.2. Експериментални резултати: форма на депозитите

Депозитите на сребро са преди всичко, повече или по-малко, големи късчета от блестящ метал върху магнетитовата повърхност или под формата на почти сферични образувания, разположени в каверните на тази повърхност. Гладките повърхности на депозитите са индикация, че цементацията е настъпила в близост до нея. Това е, преди всичко, поради избраното време от 60 min, за експериментите, което всъщност не позволява процесът да се развие в дълбочина на тиосулфатния разтвор и последващо образуване на дендриди. Формирането на дендриди, обаче, беше наблюдавано в някои експерименти при обработване със H_2SO_4 (виж фигури 13.4с и 13.6b), а също така и при третиране *ad hoc* със селенова и телунова киселини (фигури 13.7a,b).

Данните представени в таблица 13.2 показват, количеството на среброто в проведените експерименти. Дендридите се образуват при експерименти S2, S6, S9 и S12.

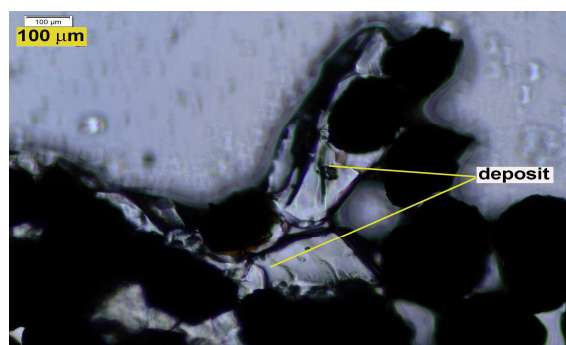
Формирането на големи количества дендриди в разтвори, третирани със селенова (фиг. 13.7a) и телунова (фиг. 13.7b) киселини показва, че те се зараждат на катодните участъци и промотират интензифицирането на анодните участъци, в непосредствена близост до тях. Получените резултати са само за началото на програма, ориентирана към оптимално извличане на сребро, което изисква допълнителни експерименти.



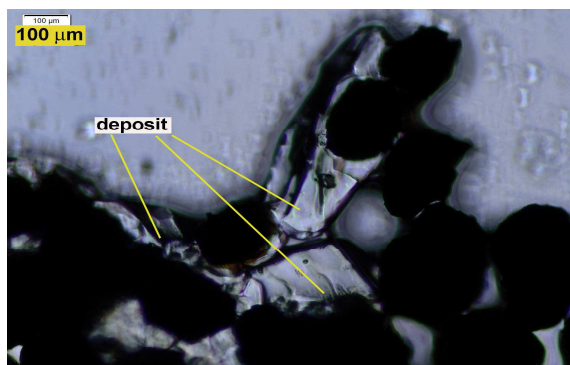
Фиг. 13.1. Изходни частици от магнетит
увеличение 5х



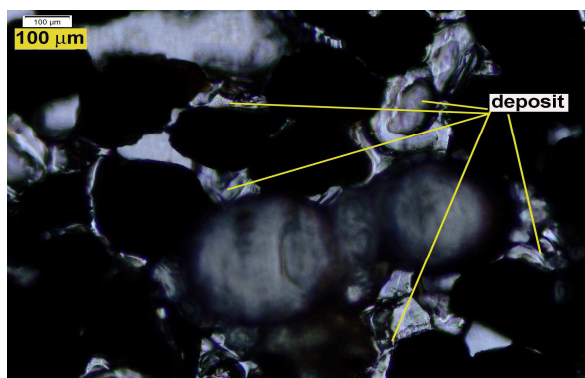
А) увеличение 5х



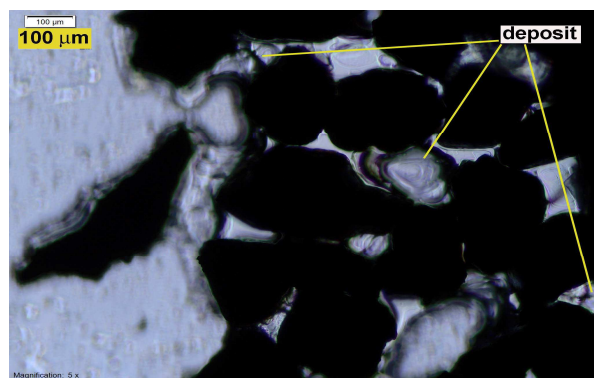
В) увеличение 5х



Фиг. 13.2. Частици от магнетит с гладки депозити от сребро, получени при добавяне на 1ml 0.1M H_2SO_4 към разтвора

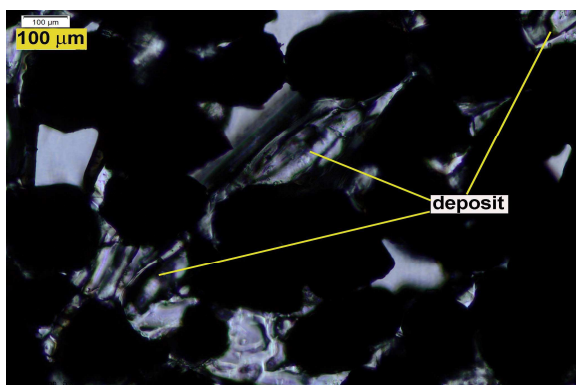


А) увеличение 5х

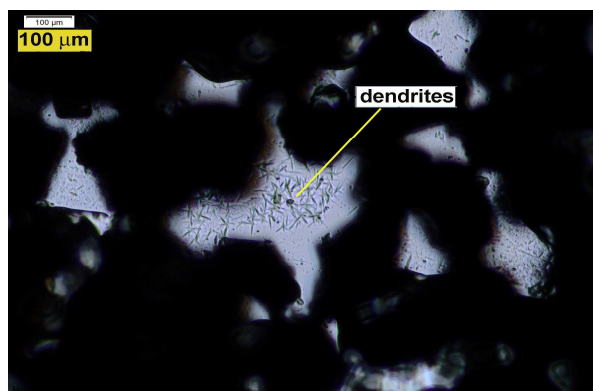


В) увеличение 5х

Фиг. 13.3. Частици от магнетит с гладки депозити от сребро, получени при добавяне на 1ml 1M H₂SO₄ към разтвора

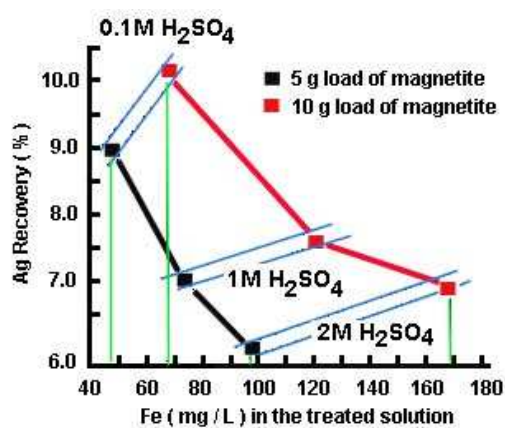


А) увеличение 5х

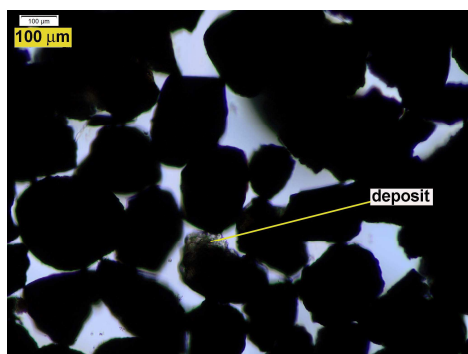


В) увеличение 5х

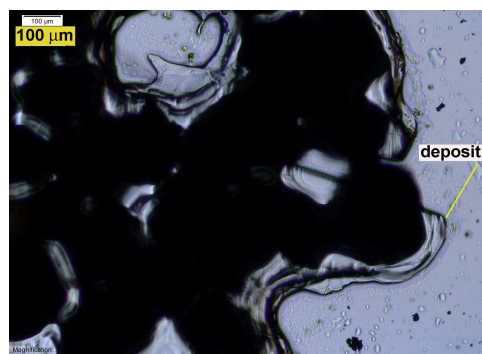
Фиг. 13.4. Депозити от сребро върху магнетит от тиосулфатен разтвор, третиран с 2M H₂SO₄



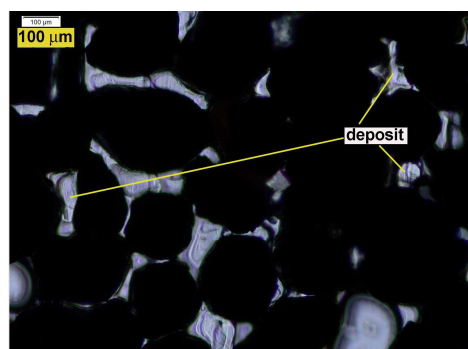
Фиг. 13.5. Ефект на натоварването с магнетит в тиосулфатния разтвор върху добива на сребро



А) увеличение 5х



В) увеличение 5х

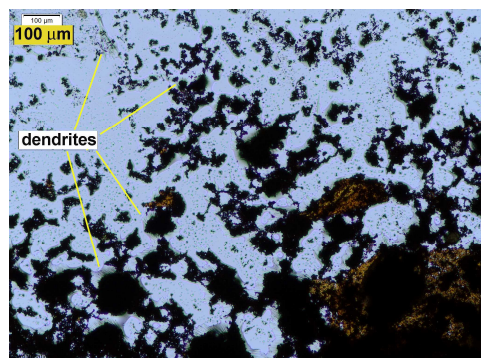


С) увеличение 5х

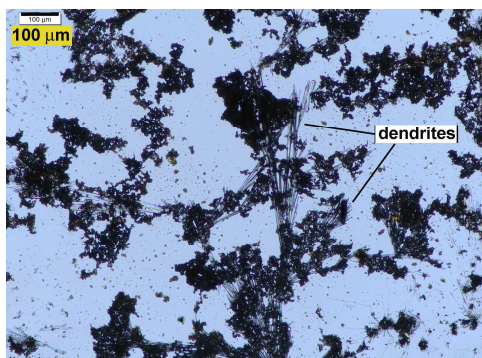


Д) увеличение 5х

Фиг. 13.6. Депозити от сребро върху магнетит от тиосулфатен разтвор, третиран със сярна киселина: А) 1%; В) 2%; С, Д) 5%



А) увеличение 5х



В) увеличение 5х

Фиг. 13.7. Депозити от сребро върху магнетит от тиосулфатен разтвор, третиран със селенова и телурова киселини: А) селенова киселина (H_2SeO_4); В) телурова киселина $\text{Te}(\text{OH})_6$

13.3. Изводи

Проведените изследвания водят до резултати, даващи идея за бъдещи експерименти в тази посока, а именно:

1) третирането с 0.1M и 1% H_2SO_4 води до максимуми в количествата извлечено сребро върху магнетитовата повърхност. Тези експерименти бяха проведени при рН (виж таблица 13.2) близки до точката на нулевия заряд на магнетита;

2) третирането с 5% H_2SO_4 и 2M H_2SO_4 води до формиране на малки количества от дендриди в обема на разтвора, а не върху повърхността на магнетита;

3) магнитът не е използван, до този момент, за депозиране на благородни метали върху неговата повърхност (цементация) за разлика от желязото, медта и цинка. Въпреки това, може да се допусне, че съществуването на участъци върху магнетитовата повърхност, позволяващи заместването на железни йони със сребърни такива, прави процеса близък до този, провеждан със железен скрап.

14. ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

14.1. Научни приноси

14.1.1. Провеждането на процеса на цементация на метали, с примери на сребро и мед, във всички възможни режими на магнитно-асистираните слоеве, е съществен нов резултат в областта.

14.1.2. На базата на опростен модел за реактор с идеално изместване, са определени обемните коефициенти ka_s на различните режими. Обемните коефициенти ka_s на различните режими са корелирани с числото на Розенцвайг. Това е нов резултат при изследването на масообмен в магнитно-асистирани слоеве, с повърхностна реакция флуид-твърда фаза.

14.1.3. При неподвижни слоеве, с прилагане на външно магнитно поле, се наблюдава повишаване на ефективността на процеса, обяснено с възникването на магнито-хидродинамични ефекти. От гледна точка на описаните в литературата експериментални факти, наблюдаването на този ефект и неговото документиране е нов резултат в областта на цементацията.

14.2. Научно-приложни приноси

14.2.1. Доказана е експериментално възможността за провеждане на процес на цементация в магнитно-контролирани флуидизирани слоеве, в различни режими и използване на аксиално магнитно поле. Тези резултати формират едно ново направление на приложенията на магнитно-асистираната флуидизация при обработка на отпадъчни води и рециклирането на материали от бедни източници.

14.2.2. Проведено е системно литературно изследване за възможностите на магнетита като адсорбент, на опасни материали. На тази база са формулирани проблеми и е направен анализ за приложимостта на естествения магнетит в магнитно-асистирани слоеве, като адсорбент или цементатор.

14.2.3. Проведените периодични експерименти с естествен магнетит и разтвори на тиосулфат ясно сочат, че процесът на извличане на метала е цементация, а не адсорбция. Основен момент в тези кинетични изследвания е възможността за влияние върху скоростта на процеса чрез предварително третиране на разтворите с киселини.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИЯТА

Публикации в списания с ипакт фактор

1. **Petrova T.M.**, Tzaneva, B., Fachikov L., Hristov J., *Silver recovery from spent photographic solutions by a magnetically assisted particle bed*, Chem. Eng. Process-PI, (2013) Volume 71, September 2013, Pages 83-96; DOI: 10.1016/j.cer.2013.03.014.

Публикации в международни списания без ипакт фактор

2. **Petrova, T.M.**, V. A. Karadjova L. Fachikov, J. Hristov, *Silver recovery from spent photographic solutions by natural magnetite: Attempts to estimate the process mechanism and optimal process conditions*, Int. Rev. Chem. Eng., 4 (2012) 373-378. ISSN: 2035-1755.

3. **Petrova, T.** Fachikov, L., Hristov, J. *The Magnetite as Adsorbent for Some Hazardous Species from Aqueous Solutions: A Review*, International Review of Chemical Engineering-Rapid Communications, 2(3) (2011) 134-152. ISSN: 2035-1755.

УЧАСТИЯ В КОНФЕРЕНЦИИ И ПОСТЕРНИ СЕСИИ

1. **T. M. Petrova**, B. R. Tzaneva, A. A. Penchev, L. B. Fachikov, J. Y. Hristov, *Cementation of silver from used photographic solutions by a magnetically assisted particle beds*, Anniversary Scientific Conference with International Participation, 60 Years UCTM, June 4-5, 2013.

2. E. Gonzalez, **T. Petrova**, L. Fachikov, J. Hristov, *Silver cementation from used photographic fixer solution by iron particle beds*, X юбилейна научна постерна сесия, ХТМУ, София, 2013.

3. Nikolina Koutova, **Tanya Petrova**, Yordan Christov, Lyoudmil Fachikov, *Recovery of Silver by Natural Magnetite from Spent Photographic Solution*, IX научна постерна сесия, ХТМУ, София, 2012.

4. **Таня Петрова**, Красимир Иванов, Людмил Фачиков, Йордан Христов, *A Study on the Kinetic of Cooper Cementation onto Magnetic Particles*, VIII научна постерна сесия, ХТМУ, София, 2011.

5. **Tanya Petrova**, Ljudmil Fachikov, Jordan Hristov, *A Fluidized Bed Reactor Cotrolled by a Magnetic Field*, VII научна постерна сесия за млади учени, ХТМУ, София, 2010.

ЦИТАТИ ПО ПУБЛИКАЦИТЕ СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИЯТА

Petrova, T., Fachikov, L., Hristov, J. *The Magnetite as Adsorbent for Some Hazardous Species from Aqueous Solutions: A Review*, International Review of Chemical Engineering-Rapid Communications, 2(3) (2011) 134-152. ISSN: 2035-1755.

1. Song Huiping, Cheng Huaigang, Li Xingang, Cheng Fangqin, Simulation and experimental study on magnetic separation of Au loaded biomass from wastewater, Desalination and Water Treatment, 44 (2012), June, 205–214, doi: 10/5004/dwt.2012.3092 ; ISI indexed journal
2. Denise A. Fungaro, Mitiko Yamaura, Gabriel R. Craesmeyer, Uranium Removal from Aqueous Solution by Zeolite from Fly Ash-Iron Oxide Magnetic Nanocomposite , Int. Rev. Chem. Eng., 4(3) (2012) 353-358 ISSN: 2035-1755
3. Huaigang Cheng, Huiping Song, Fangqin Cheng, Molecular Simulation on Magnetotactic Bacteria's adsorption in Aqueous Cu^{2+} Solution, Int. Rev. Chem. Eng., 4(3) (2012) 369-372 ISSN: 2035-1755
4. Doina Hritcu, Gianina Dodi, Marcel Ionel Popa, Heavy metal ions adsorption on chitosan-magnetite microspheres, Int. Rev. Chem. Eng., 4(3) (2012) 364-368 ISSN: 2035-1755
5. Saidur Rahman Chowdhury, Ernest K. Yanful, Allen R. Pratt, Chemical States In XPS And Raman Analysis During Removal Of Cr(VI) From Contaminated Water By Mixed Maghemite–Magnetite Nanoparticles , Journal of Hazardous Materials, v. 235-236 (2012) pp. 246-256, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.054> ISI indexed journal
6. B Verbinnen, C Block, P Lievens, A Van Brecht, Simultaneous Removal of Molybdenum, Antimony and Selenium Oxyanions from Wastewater by Adsorption on Supported Magnetite Waste and Biomass Valorization, (2013); DOI 10.1007/s12649-013-9200-8; ISI indexed journal
7. Aslı Ozge Avcı Tuna, Ercan Ozdemir, Esra Bilgin Simsek, Ulker Beker, Removal of As(V) from aqueous solution by activated carbon-based hybrid adsorbents: Impact of experimental conditions, Chemical Engineering Journal 223 (2013) 116–128; Cited as ref. 47; <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.096>; ISI indexed journal
8. N. Samoilova, V. Tikhonov, M. Krayukhina, I. Yamskov, Interpolyelectrolyte Complexes of Maleic Acid Copolymers and Chitosan for Stabilization and Functionalization of Magnetite Nano- and Microparticles, J. Appl. Polym. Sci. 2014, Online First August 8th, 2013, DOI: 10.1002/APP.39663; cited as Ref. 19. ISI indexed journal