

Studii privind prevenirea poluării prin integrarea proceselor

Doctorand: ing. Oana Marlena Penciu

Conducător științific: Prof. dr. ing. Maria Gavrilescu

Integrarea proceselor este un instrument modern de concepere, proiectare și optimizare a sistemelor industriale, în general și a celor chimice în particular, având ca țință reducerea costurilor pentru energie și capital prin conservarea resurselor materiale și energetice și reducerea pierderilor, materializate în mod curent prin generare de deșeuri, emisii poluante și efluenți contaminați.

În acest context, teza de doctorat cu titlul *Studii privind prevenirea poluării prin integrarea proceselor* are ca **obiectiv fundamental** aplicarea opțiunii de integrare a proceselor pentru prevenirea și/sau reducerea poluării în sisteme industriale, pentru creșterea eficienței și durabilității acestora. Din acesta derivă următoarele **obiective specifice**:

- studiul integrării reactoarelor chimice cu dispersii trifazice cu sisteme biologice în biofilm și analiza performanței acestora la decontaminarea unor fluxuri gazoase care conțin compuși organici volatili;
- studiul integrării reactoare catalitice nestaționare în rețele de reactoare pentru reducerea catalitică selectivă a fluxurilor gazoase ce conțin oxizi de azot;
- studiul integrării sistemelor de distilare multicomponent în coloane de distilare cu perete de divizare în vederea optimizării consumurilor energetice și a costurilor de operare.

În prima parte a tezei s-a realizat un studiu amplu de literatură privind stadiul cunoașterii în domeniul prevenirii poluării și a integrării proceselor. O parte importantă a acestui studiu este destinată analizei alternativelor de prevenire a poluării și evidențierii avantajelor acestora din punctul de vedere al asigurării unei producții industriale durabile în comparație cu practicile clasice, de control al poluării. De asemenea, studiile s-au concentrat pe *integrarea proceselor* care permit identificarea strategiilor de dezvoltare a unui sistem pentru o serie de cerințe bine conturate, precum și identificarea modalităților eficiente din punctul de vedere al costurilor pentru realizarea cerințelor impuse. S-a arătat că unele din cele mai disputate teme din literatură în legătură cu integrarea proceselor se referă la integrarea energiei, ca o metodă sistematică ce oferă soluții pentru utilizarea eficientă a energiei în cadrul proceselor, fiind reprezentativă pentru identificarea obiectivelor energetice, de optimizare, a recuperării energiei și utilităților energetice ale sistemului. Pe de altă parte, integrarea masei este o metodă sistematică de identificare și ameliorare a performanțelor legate de transferul de masă global. În contextul integrării proceselor și stabilirii performanțelor sistemelor integrate s-au analizat posibilitățile și avantajele aplicării modelării matematice la analiza proceselor, în particular pentru sistemele integrate care vizează prevenirea poluării.

În Capitolul II este analizat un sistem de decontaminare biologică a unor fluxuri gazoase ce conțin compuși organici volatili (COV), în care două tipuri de contactoare specifice sistemelor eterogene chimice – reactorul cu strat mobil și, respectiv reactorul cu strat fix sunt integrate cu un sistem biologic, în care biomasa care realizează biodegradarea contaminantului este depusă sub forma unui film biologic pe particulele solide aflate în stare dispersată sau imobilizată (sistemul *BioDeCOV*). Transferul rapid al substratului între efluentul lichid în care s-au barbotat gazele ce conțin COV și organismele vii conduce la creșterea eficienței procesului de decontaminare biologică și reducerea consumurilor energetice. De asemenea se reduce valoarea debitelor curenților de materiale la ieșirea din sistem ca urmare a minimizării cantității de nămol și eficientizării procesului de biodegradare a contaminanților. Analiza comportării sistemului integrat și performanțele sale de operare s-a realizat prin modelarea procesului, urmată de simulare, care oferă posibilitatea anticipării răspunsului sistemului la modificarea unor mărimi din proces și alegerea variantei optime de exploatare la scară industrială. Pe baza modelului fizic s-a realizat modelarea matematică, bilanțurile de masă fiind elaborate pentru componentele sistemului (diclormetan, clor, oxigen), modelul fiind completat cu un set de ecuații complementare (ecuații cinetice, de echilibru, relații care să coreleze compoziția fluxurilor lichide în punctele de amestec). Simularea a urmărit în primul rând să determine momentul stabilirii stării staționare și, în plus, comportarea sistemului în faza nestaționară, cât și influența unor mărimi de operare asupra performanței sistemului în stare nestaționară și, respectiv în stare staționară. În acest context s-a considerat oportun să se analizeze influența variației debitului de fază gazoasă ce conține diclormetan și a concentrației acestuia asupra comportării sistemului. Analiza a permis relevarea faptului că sistemul integrat este capabil să asigure diminuarea încărcării fluxurilor poluante în condiții de flexibilitate, iar modelul propus permite alegerea condițiilor de operare astfel încât să se asigure eficiențe mari ale separării, la consumuri energetice și materiale minime, indiferent de modul de contactare a fazelor.

În Capitolul III este prezentată analiza reactoarelor forțate nestaționare pentru reducerea catalitică selectivă a NOx cu NH₃ (sistemul *DeNOx*). În acest context au fost studiate pe cale experimentală, asistată de modelarea matematică și

simularea numerică două tipuri de configurații și anume: reactoare cu o curgere reversibilă (inversată) și, respectiv rețele de reactoare, sistem catalitic eterogen, utilizându-se catalizatori pe bază de dioxid de vanadiu pe suport de titan sau catalizatori de tip zeolitici. Simularea a fost condusă pentru a identifica și evidenția influența principalilor parametri de operare asupra procesului: viteza gazului la intrarea în sistem, temperatura gazului la intrare, timpul de inversare. Datorită faptului că, în regim de operare staționar nu pot fi obținute distribuții de temperatură și concentrație favorabile realizării unui regim de lucru autoterm, s-a optat pentru utilizarea unui mod de operare forțată a celor două tipuri de reactoare, în sensul modificării periodice a direcției de curgere a fluxului de reactanți sau a modificării periodice a poziției de alimentare a fluxului gazos pe lungimea stratului catalitic.

Modelul matematic pentru investigarea performanțelor reactoarelor cu o curgere reversibilă și a rețelelor de reactoare a fost elaborat pentru cele două faze ale procesului: gazoasă și solidă, pe baza ecuațiilor de bilanț de materiale și energie și a unor ecuații complementare (ecuații cinetice, de echilibru, de transfer).

Simularea numerică a fost condusă atât pentru reactoarele cu o curgere reversibilă cât și pentru rețele de reactoare, pentru aceeași cantitate și calitate a catalizatorului. Comparând rezultatele obținute pentru rețelele de reactoare cu cele obținute pentru reactorul cu curgere reversibilă s-a putut observa că au fost obținute performanțe mai bune pentru rețelele de reactoare, în principal datorită faptului că a fost asigurată o exploatare uniformă a catalizatorului în timpul funcționării procesului. În plus, activitatea chimică și capacitatea de adsorbție a catalizatorului au manifestat aceeași influență asupra rețelelor de reactoare ca și pentru reactorul cu curgere reversibilă, pentru orice temperatură de lucru considerată. Lucrând în continuare în condiții neizoterme s-a constatat că influența timpului de inversare este majoră, în sensul că afectează atât reținerea reactantului în reactor, cât și eliminarea căldurii din sistem; cu cât este mai mare timpul de inversare, cu atât crește timpul de reacție.

După analiza influenței principalilor parametri asupra comportării sistemelor de reducere catalitică selectivă a emisiilor ce conțin NO_x cu NH_3 , studiile s-au concentrat spre analizarea unui model continuu general (model cu un număr infinit de porturi) și a asimptotei fast switching pentru rețelele de reactoare. A fost realizată simularea numerică pentru un sistem cu rezistență la transferul de masă, pentru care s-a elaborat modelul matematic adimensional, modelul reactorului multiport, aplicate în condițiile limită fast switching, când viteza de inversare este considerată a fi mult mai rapidă decât viteza gazului și perioada de inversare este considerată a fi mult mai mică decât toate celelalte caracteristici temporale particulare pentru convecție și reacția chimică. Simularea numerică a fost condusă pentru o rețea de 2, 3, 4 și respectiv 5 reactoare pentru un set de condiții de operare, în condiții izoterme și neizoterme. În condiții izoterme, simulările numerice au arătat că, pentru timpi scăzuți de inversare, modelul reactorului multi-port prezice o comportare mai bună a sistemului pentru concentrațiile NO_x și NH_3 la evacuare. Cu creșterea timpului de inversare, concentrațiile NO_x și NH_3 sunt mai mici decât în cazul timpilor mici de inversare, dar în ceea ce privește cele trei modele, diferențele dintre concentrațiile la evacuare ale NO_x și NH_3 sunt mici. Simulările au arătat că modelul adecvat care poate fi ales pentru a anticipa comportamentul sistemului în condiții izoterme pentru timpi scăzuți de inversare este modelul asimptotei fast switching, iar pentru timpi mai mari de inversare este modelul reactorului multiport. În condițiile neizoterme, simulările numerice au arătat că, pentru rețelele de 2 și 3 de reactoare, diferențele dintre modelul original și modelul asimptotei fast switching sunt foarte mici în ceea ce privește profilele de concentrațiilor NO_x și NH_3 . Odată cu creșterea numărului de reactoare în rețea, modelul asimptotei fast switching prezice un comportament mai bun al sistemului în condiții de neizotermie pentru ambele gaze, NO_x și NH_3 .

Pentru studierea aprofundată a comportării sistemului s-a realizat analiza bifurcațională a reducerii catalitice selective a NO_x cu NH_3 într-o rețea de reactoare, cu scopul principal de a studia modul în care sistemele răspund variațiilor unor parametri, analiza bifurcațională oferind un instrument foarte eficient pentru efectuarea acestui gen de investigații. În această etapă a fost studiat reactorul cu strat fix și o rețea de reactoare, în condiții izoterme și neizoterme. A fost elaborat modelul matematic al reactorului cu strat fix și, respectiv al rețelei de reactoare în condiții pentru modelul reactorului cu strat fix și pentru o rețea de reactoare, pentru un set dat de condiții de operare, ales de doctorandă și considerând trei parametri bifurcaționali (Da_{ads} , Da_{des} , Da_{red}) ale căror valori condiționează mărimea concentrațiilor NO_x și NH_3 . Simularea procesului a arătat că, în condiții neizoterme, o influență majoră asupra comportării sistemului o are temperatura gazului la intrarea în reactor. În prezența catalizatorului cu activitate catalitică și/sau capacitate de adsorbție ridicate, reacția chimică are loc chiar la temperatura mediului ambiant; dacă activitatea catalitică și/sau capacitatea de adsorbție sunt scăzute, poluanții sunt eliminați din sistem chiar la temperaturi ridicate ale gazului. O comportare diferită a sistemului se observă cu schimbarea vitezei gazului. Când viteza gazului crește, timpul de staționare în reactor se reduce, astfel că la evacuare concentrațiile NO_x și NH_3 cresc.

Ca urmare a analizei caracteristicilor de operare ale procesului de reducere selectivă catalitică a oxizilor de azot cu amoniac în rețele de reactoare a fost posibilă implementarea unui algoritm de control avansat bazat pe conducerea procesului după modelul matematic elaborat în cadrul cercetărilor efectuate în acest context. În această strategie de control a fost integrat și modelul matematic simplificat cu ajutorul căruia s-a estimat permanent starea internă a rețelei de reactoare, pe baza măsurătorilor on-line a concentrației reactanților la intrarea și ieșirea din reactor.

Capitolul IV al tezei analizează cerințele economice și energetice în sistemele multicomponent de distilare. În vederea integrării proceselor în contextul actual al prevenirii poluării s-au studiat posibilitățile de combinare a operațiilor de separare și reacție chimică în unități de sine stătătoare (sistemul **DISWALL**). Aceste combinații au fost recunoscute de industria proceselor chimice ca având avantaje economice, dar au stat la baza descoperirii unor noi variante de proces prin integrarea sistemelor. Drept consecință, s-a studiat utilizarea coloanelor reactive de distilare cu perete de divizare, la nivel de laborator și la scară pilot, în cazul reacțiilor de hidroliză a acetatului de metil, ca alternativă la sistemele clasice, care utilizează baterii de coloane de distilare.

Pentru efectuarea studiilor au fost utilizate diferite configurații ale coloanelor de distilare, ceea ce a făcut posibilă determinarea unui număr mare de parametri. Operarea la scară pilot într-o singură coloană permite evaluarea sistemului reactiv și a procesului de separare, situație care poate fi transpusă și la scară industrială. Sistemele au fost analizate pentru diferite rapoarte de recirculare a refluxului, diferite compoziții ale fluxurilor de alimentare, raporturi de distribuție ale lichidului diferite, precum și diferitele structuri pentru umplerea coloanelor, atât în zona reactivă, cât și în zona nereactivă. Rezultatele experimentale au validat valorile obținute prin modelare matematică, ceea ce pune bazele studiilor ulterioare ale sistemului la scară industrială. Se accentuează faptul că, prin utilizarea coloanelor reactive de distilare cu perete de divizare pentru sistemele de hidroliză a acetatului de metil se reduce numărul de coloane utilizate, precum și reacțiile secundare care pot apărea în sistemele clasice. În plus, se demonstrează că aceste sisteme reprezentate de coloanele de distilare cu perete de divizare pot fi aplicate pentru separarea tuturor sistemelor în care produsul de reacție este un compus cu punct de fierbere intermediar.

Cercetările au confirmat că se realizează o reducere semnificativă a costurilor operaționale și de capital pentru configurațiile integrate specifice coloanelor cu perete de divizare, în comparație cu secvențele clasice de distilare. Utilizarea coloanelor de distilare cu perete de divizare a condus la economii energetice și de exploatare semnificative, confirmând ipoteza că sistemele clasice de distilare sunt mai puțin eficiente decât cele integrate.

Teza de doctorat reprezintă o modestă pledoarie pentru nevoia racordării depline a cercetării românești la o nouă filosofie a dezvoltării, proprie Uniunii Europene și larg împărtășită pe plan mondial – cea a dezvoltării durabile. Aceasta va permite trecerea, într-un interval de timp rezonabil și realist, la modelul de dezvoltare generator de valoare adăugată înaltă, propulsat de interesul pentru cunoaștere și inovare, orientat spre îmbunătățirea continuă a calității vieții și a relațiilor interumane în armonie cu mediul natural.

Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor efectuate pentru elaborarea tezei de doctorat au fost valorificate prin:

- publicarea a 9 articole în reviste de prestigiu din țară și din străinătate, dintre care 2 în reviste cotate ISI (*Chemical Engineering Journal*, *Computer Aided Process Engineering*) și 7 în reviste indexate în baze de date internaționale, acreditate CNCSIS de tip A și B+ (*Environmental Engineering and Management Journal*, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*);
- 1 lucrare publicată la o conferință cotoată ISI (*17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE17*, 2007 Elsevier)
- 3 lucrări comunicate la conferințe internaționale și naționale cu referenți științifici (*XVI Congresso Nazionale di Chimica Industriale – Scienze e tecnologie chimiche per uno sviluppo sostenibile*, June 14-17, 2005, Pallanza (Verbania), Italy; *XVIII Combustion Meeting - XXVIII Event of the Italian section of the Combustion Institute*, July 4-7, 2005, Naples, Italy; *Materiale și Procese Inovative, Lucrările celei de-a V-a ediții a Conferinței Naționale a Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului*, Noiembrie 19-21 2008, ISBN 978-973-621-255-0, pags. 51-52);
- 4 lucrări comunicate la diferite manifestări științifice naționale;
- 8 granturi de cercetare (2 granturi CNCSIS tip TD – ca director de proiect; 6 granturi CNCSIS tip A – ca membru în colectiv).
- 3 stagii de cercetare la universități de prestigiu din Europa (*Program Socrates/Erasmus* – la Liverpool Hope University College, Liverpool – Anglia, *proiect de cercetare tip Marie Curie, SICOFOR*, la Universitatea Politehnică din Torino, Departamentul de Știința Materialelor și Inginerie Chimică, *proiect de cercetare tip Marie Curie, INSERT*, la Universitatea Dortmund, Catedra de Separare a Fluidelor, Departamentul de Inginerie Chimică, Germania).

*Life is pretty simple: You do some stuff. Most fails. Some works.
You do more of what works.
If it works big, others quickly copy it. Then you do something else.
The trick is the doing something else.*

Leonardo da Vinci