



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Școala Doctorală a Facultății de
Inginerie Chimică și Protecția Mediului Iași



STUDIUL USCĂRII GAZELOR PRIN ADSORBȚIE PE MATERIALE COMPOZITE

- Rezumatul tezei de doctorat -

Conducător de doctorat,

Prof. univ. dr.ing. Stelian Petrescu

Doctorand,

Ing. Maria Spiridon

IAȘI - 2011



Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”.

Proiectul „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6 681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare”.

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011.

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea “Vasile Alecsandri” din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel LAZĂR

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de _____ la ora _____. în _____, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"STUDIUL USCĂRII GAZELOR PRIN ADSORBȚIE PE MATERIALE COMPOZITE"

elaborată de d-ra **ING. MARIA SPIRIDON** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

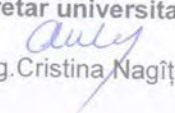
Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. Dan Cașcaval
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | -președinte |
| 2. Prof.univ.dr.ing. Stelian Petrescu
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | -conducător științific |
| 3. Prof.univ.dr.ing. Gheorghe Mihăilă
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași | -membru |
| 4. Prof.univ.dr.ing. Lucian Gavrilă
Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău | - membru |
| 5. Prof.univ.dr.ing. Ioan Mămăligă
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | -membru |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.


Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**


Secretar universitate,
Ing. Cristina Nagiț



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI

Mulțumiri,

Sincere mulțumiri și deosebită recunoștință domnului profesor dr. ing. Stelian Petrescu pentru contribuția în formarea mea ca cercetător și pentru rolul avut în evoluția mea pe plan profesional și personal. Mulțumiri pentru sprijinul, îndrumarea și exigența acordate pe tot parcursul elaborării acestei lucrări.

Alese mulțumiri cadrelor didactice de la Departamentul de Inginerie Chimică, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense Madrid: A raceli Rodríguez Rodríguez, José Antonio Delgado Dobladez, Gabriel Ovejero Escudero, María Angeles Uguina Zamorano, María Dolores Romero Díaz, și în special pentru Ismael Águeda Maté. Colegilor de laborator și departament de la Madrid care mi-au oferit un mediu de lucru excelent în timpul pregătirii acestei teze. (Alicia, Veronica, Beatriz, Olga, Pili, Edu, Alvaro, Manolo, Ana, Javi, Goretti, José, César, Kike, Enrique). Ei m-au ajutat foarte mult în munca de cercetare referitoare la caracterizarea materialelor adsorbante și determinarea izotermelor de echilibru.

Mulțumesc totodată pentru suportul acordat în rezolvarea problemelor administrative de la Madrid Marthei, lui Raquel, Rocio, Dani, Alejandro. Apreciez prietenia și sinceritatea lor.

Mulțumesc tuturor cadrelor didactice ale Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Iași, care au contribuit la formarea mea profesională, în special celor din Colectivul Fenomene de Transfer.

Mulțumiri speciale domnului dr. ing. Marius Sebastian Secula, pentru sugestiile, sfaturile și observațiile utile.

Întregul demers științific prezentat în această lucrare nu ar fi fost posibil fără suportul financiar al proiectului POSDRU BRAIN „Burse Doctorale-O investiție în inteligență”, ID 6681.

Mulțumiri prietenilor și colegilor de doctorat, pentru sprijin și încurajări.

Mulțumiri deosebite prietenilor de suflet pentru suportul necondiționat.

Nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc și sunt profund recunoscătoare familiei mele (părinților, surorii, fraților și nepoțelei) pentru sprijinul necondiționat, încurajările, dragostea și înțelegerea pe care mi le-au oferit în toți acești ani stresanți și fructuoși, ori de câte ori am acordat prioritate muncii profesionale.

Mulțumesc lui Dumnezeu care mi-a oferit sănătate, putere și înțelepciune în elaborarea și finalizarea tezei de doctorat.

Autoarea

Pentru mama,

Iași, Octombrie 2011

Cuprins

Introducere.....	4
Partea I. Studiu de literatură	
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor științifice în domeniul uscării gazelor prin adsorbție.....	8
1.1.Echilibrul gaz-solid în adsorbție.....	8
1.2. Cinetica proceselor de adsorbție gaz-solid.....	22
1.2.1. Difuzia gazelor în medii poroase. Coeficienți de difuziune.....	22
1.3. Adsorbanți pentru uscarea gazelor. Caracteristici.....	26
1.3.1. Metode de caracterizare a materialelor compozite	34
1.4. Transfer de masă în strat fix.....	40
1.4.1. Coeficienți de transfer de masă.....	41
1.5. Modele matematice pentru uscarea gazelor prin adsorbție.....	43
1.5.1. Modele matematice pentru sisteme izoterme.....	44
1.5.2. Modele matematice pentru sisteme neizoterme.....	50
Partea II. Contribuții proprii	
Capitolul 2. Obținerea și caracterizarea materialelor compozite adsorbante.....	53
2.1. Materiale utilizate.....	53
2.1.1. Matricile de bază.....	53
2.1.2. Materiale compozite.Obținere.....	53
2.2. Caracterizarea materialelor de bază și compozite.....	56
2.2.1. Analiza elementală (XRF).....	56
2.2.2. Analiza termogravimetrică (TG).....	60
2.2.3. Difrakția de raze X (XRD).....	65
2.2.4. Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	68
2.2.5. Desorbția termică programată (TPD).....	73
2.2.6. Adsorbția fizică a azotului (BET).....	76
2.2.7. Porozimetrica cu Hg.....	86
2.3. Concluzii.....	90
Capitolul 3. Studiul echilibrului gaz–solid la adsorbția vaporilor de apă pe materiale compozite.....	92
3.1. Aspecte generale.....	92

3.2. Determinarea izotermelor de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite....	93
3.2.1. Tehnica experimentală.....	93
3.2.2. Rezultate și discuții.....	95
3.3. Concluzii.....	98
Capitolul 4. Studiul experimental al cineticii adsorbției vaporilor de apă pe materiale compozite.....	99
4.1. Aspecte generale.....	99
4.2. Tehnica experimentală.....	107
4.3. Condiții de operare.....	108
4.4. Rezultate obținute. Studiul influenței parametrilor cinetici asupra vitezei procesului de adsorbție și concentrației apei din cele două faze.....	108
4.4.1. Metodologia de calcul a concentrațiilor C și X și a vitezei de adsorbție.....	108
4.4.2. Variația în timp a temperaturii fazei gazoase la ieșirea din stratul de adsorbant....	109
4.4.3. Variația în timp a concentrației vaporilor de apă din gaz la ieșirea din stratul de adsorbant.....	115
4.4.4. Variația în timp a concentrației apei din faza solidă.....	118
4.4.5. Variația vitezei de adsorbție în funcție de timp.....	126
4.5. Concluzii.....	134
Capitolul 5. Modelarea statistică și optimizarea procesului de uscare a gazelor prin adsorbție.....	136
5.1. Tehnica experimentală.....	136
5.2. Proiectarea experimentală.....	138
5.3. Rezultate și discuții.....	138
5.4. Concluzii.....	144
Capitolul 6. Determinarea experimentală a coeficientului de transfer de masă la uscarea gazelor prin adsorbție.....	145
6.1. Aspecte generale.....	145
6.2. Tehnica experimentală.....	149
6.3. Metodica de calcul	150
6.4. Rezultate experimentale.....	151
6.5. Concluzii.....	154
Capitolul 7. Modelarea matematică a procesului de uscare a gazelor prin adsorbție.....	155

7.1. Aspecte generale.....	155
7.2. Modelul matematic propus.....	155
7.3. Soluționarea modelului matematic.....	156
7.4. Verificarea modelului matematic.....	162
7.4.1. Determinarea experimentală a distribuției temperaturii fazei gazoase și a concentrației apei în ambele faze.....	162
7.4.2. Analiza comparativă a datelor obținute experimental cu cele calculate pe baza modelului matematic.....	166
7.5. Concluzii.....	167
 Concluzii generale.....	 169
Notății.....	174
Bibliografie.....	177
Anexe.....	198
Activitatea științifică	216

Notă: Acest rezumat cuprinde principalele rezultate originale obținute. Numerotarea capitolelor, figurilor, tabelelor și referințelor bibliografice corespunde cu cea din teza de doctorat.

Introducere

Proiectarea adsorberelor cu intensificarea transferului de căldură și masă, ca și schemele de recuperare a căldurii și masei sunt folosite pentru creșterea COP (coeficient de performanță), contribuind astfel la reducerea cantității de adsorbant necesare. O altă cale de mărire a eficacității ar fi utilizarea unei capacități mari de adsorbție și a unei temperaturi scăzute de regenerare a adsorbantului [61].

Materialele compozite au primit o atenție deosebită datorită faptului că au proprietăți neobișnuite, câteodată unice, care ar putea conduce la aplicații în tehnologie [1, 2]. Proprietățile lor depind de mărimea particulelor [94, 99] și prin urmare gradul de dispersie al particulelor în compozit este un factor care afectează proprietățile compozițiilor. Un alt factor care influențează proprietățile materialelor compozite este suprafața de interacțiune între matrice și particulele gazdă [94, 99]. În momentul de față, controlul capacității acestor proprietăți prin modificări chimice în timpul preparării este de o importanță crucială din punct de vedere fundamental și industrial. Familia a ceasta de noi materiale adsorbante a fost creată, dezvoltată și studiată la Institutul de Cataliză Boroskov (Novosibirsk, Rusia) fiind denumită "materiale adsorbante selective pentru apă" (selective water sorbents - SWSs) [256]. Aceste materiale sunt de fapt, sisteme bifazice care constau dintr-o matrice gazdă cu pori deschiși și o substanță higroscopică (de obicei o sare anorganică) impregnată în porii săi. Datorită structurii lor fizice, aceste materiale au o poziție intermediară între adsorbantul solid și sarea higroscopică pură și pot fi realizate în așa fel încât să asigure cele mai bune caracteristici ale ambelor sisteme. O varietate mare de matrice gazdă (alumină, cărbune activ, silicagel, etc.) și săruri (CaCl_2 , LiBr , etc.) oferă posibilitatea de modificare controlată a proprietăților de adsorbție pentru a corespunde cererilor unei anumite aplicații.

Primele substanțe utilizate ca agenți modificatori au fost sărurile higroscopice anorganice. În 1929, compozitul obținut prin impregnarea CaCl_2 în alumina poroasă a fost patentat ca fiind un material deshidratant. Apoi, alți doi adsorbanti compoziți au fost propuși pentru această aplicație iar compozitul cărbune poros cu CaCl_2 a fost utilizat în măștile de gaze.

Materialele compozite adsorbante au început să fie studiate acum 20 de ani, în scopul îmbunătățirii performanței transferului de căldură și masă ai adsorbantilor clasici.

Procesul de adsorbție are ca premiză principală, un transfer selectiv de masă a unui sau mai multor componenți către un strat staționar de materiale poroase solide, acesta având loc concomitent prin reacții chimice sau formarea unor legături fizice între componentul captat și suprafața solidului adsorbant. Structura adsorbantă trebuie să fie astfel sintetizată încât procesul de adsorbție să prezinte o selectivitate superioară pentru componentul ce trebuie adsorbit.

Rolul hotărâtor în realizarea acestui proces îl au caracteristicile fizico-chimice ale adsorbantului: suprafața specifică, volumul și raza medie a porilor, care trebuie să se apropie de ordinul dimensiunilor moleculare (micropori). Dimensiunea porilor adsorbantului, joacă un rol cheie în privința performanțelor procesului de adsorbție-desorbție, deoarece mecanismul de umplere a porilor este influențat de porozitate și de natura interacției gaz-solid.

Avantajul major al acestor materiale compozite obținute prin impregnarea unui material de bază (alumină, cărbune activ, etc) cu o sare higroscopică, îl constituie faptul că au posibilitatea de a controla modificarea proprietăților de adsorbție într-un mod prin care se modifică:

- a) natura chimică a sării impregnate;
- b) structura poroasă a matricei gazdă;
- c) cantitatea de sare impregnată;
- d) condițiile de preparare.

Aceste noi materiale trebuie să posede proprietăți termodinamice care să furnizeze un COP (coeficient de performanță) și o energie specifică per ciclu mai mare decât materialele simple comune [11].

Sărurile anorganice cu care pot fi impregnate adsorbantii pot avea avantaje și dezavantaje; de exemplu clorurile și bromurile sunt foarte higroscopice, dar foarte corozive. Sulfatii și nitriții sunt în cea mai mare parte necorozivi; însă ei adsorb o mare cantitate de apă [11].

Obiectivul principal în activitatea de inginerie și proiectare tehnologică a sistemelor de adsorbție, îl constituie realizarea unor procese de transfer cât mai intense. Cunoașterea aprofundată a mecanismului transferului de masă și modelelor matematice a fenomenelor ce însoțesc adsorbția poate duce la progrese importante în acest domeniu.

Realizarea acestei teze are la bază studiul experimental al transferului de masă la uscarea gazelor în strat fix de material adsorbant. Unul din obiectivele acestei lucrări îl constituie obținerea materialelor compozite pentru adsorbția vaporilor de apă din aer umed (alumină, silicagel, cărbune activ impregnate cu clorură de calciu). Până în prezent proprietățile dinamice de adsorbție ale adsorbantului compozit sunt puțin cunoscute, iar transferul de masă difuzional prin faza solidă în sistemul vaporilor de apă – adsorbant compozit nu prea este raportat. Din acest motiv, încă un alt scop principal al acestui studiu este investigarea cineticii procesului de adsorbție a vaporilor de apă în strat fix de material compozit, precum și studiul transferului de masă la uscarea gazelor în strat fix de material compozit. Pe baza datelor obținute se analizează performanța materialului adsorbant compozit în sistemele de adsorbție în strat fix a gazelor față de materialul adsorbant clasic și se compară datele cu cele din literatură.

Ca structură teza de doctorat cuprinde două părți care se extind pe parcursul a șapte capitole.

- Prima parte constituită dintr-un singur capitol amplu (cinci subcapitole) se referă la *stadiul actual al cercetărilor în domeniul uscării gazelor prin adsorbție*
- A doua parte formată din șase capitole, denumite *Contribuții proprii* în care sunt prezentate obiectivele propuse și aportul adus în teză de către autoare, prin cercetările experimentale proprii în domeniul uscării gazelor prin adsorbție

Capitolul 1 abordează aspectele generale ale procesului de adsorbție: echilibrul, cinetica, adsorbantii utilizați în general în acest proces și caracteristicile acestora, transferul de masă și modelarea matematică.

În Capitolul 2 sunt prezentați principalii adsorbanti utilizați, precum și caracterizarea fizico-chimică a acestora prin utilizarea unui spectru larg de analize: analiza elementală (XRF), analiza termogravimetrică (TG), difracția razelor X (XRD), microscopia electronică de baleiaj (SEM), termodesorbția programată (TPD), fizisorbția azotului (BET), porozimetria cu Hg..

Capitolul 3 este dedicat determinării izotermelor de echilibru ale vaporilor de apă pe materiale compozite (MCC1 și MCA1) la trei temperaturi: 30, 40 și 50°C, precum și modelarea acestora cu ajutorul ecuațiilor Freundlich și Langmuir.

Capitolul 4 face referire la cinetica procesului de adsorbție a vaporilor de apă pe adsorbanti compoziți (MCA1 și MCC1) la diferite valori ale debitului de aer (0,6; 0,9; 1,2; 1,5; 1,7; 2,2 m³/h), ale temperaturii (27 și 38°C), ale umidității relative (40, 60, 85%) și înălțimii stratului fix de adsorbant (0,125; 0,18; 0,25 m).

Modelarea statistică și optimizarea procesului de uscare a gazelor prin adsorbție este abordată în Capitolul 5. Modelarea suprafeței de răspuns a adsorbției vaporilor de apă în strat fix de granule de alumină impregnată în condiții izoterme a utilizat în proiectarea experimentală, matricea central compozițională.

În capitolul șase sunt prezentate determinarea coeficientului de transfer de masă la uscarea gazelor prin adsorbție pe materiale compozite cu matrice poroasă (MCA1 și MCC1)-tehnica experimentală și metoda de calcul.

În ultimul capitol se tratează modelarea matematică a procesului de uscare a gazelor prin adsorbție, fiind propus și soluționat un model pentru regimul neizoterm. Modelul matematic a fost utilizat pentru determinarea distribuției temperaturii și concentrației apei în ambele faze la uscarea aerului pe diferite materiale compozite adsorbante (MCC1, MCA1 și MCSS1). Totodată s-a realizat verificarea modelului matematic pentru acest regim, prin determinarea experimentală a distribuției temperaturii fazei gazoase și a concentrației apei în ambele faze precum și o analiză comparativă a acestor date.

La finalul tezei se prezintă concluziile generale, notațiile utilizate, bibliografia consultată în elaborarea tezei și anexele.

Valorificarea experimentelor din cadrul tezei a fost realizată prin publicarea de articole în reviste cotate ISI, în reviste recunoscute CNCSIS, precum și prin comunicări prezentate la numeroase workshop-uri, conferințe naționale și internaționale. Rezultatele cercetărilor au contribuit la cooptarea ca membru în cadrul unui proiect PN II IDEI.

Cercetările experimentale din cadrul acestei teze au fost efectuate în „Laboratorul de Fenomene de Transfer” din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică „Ghe. Asachi” Iași, precum și în cadrul laboratoarelor Departamentului de Inginerie Chimică, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense Madrid.

2. Obținerea și caracterizarea materialelor compozite adsorbante

Acest capitol a fost structurat în două părți: o primă parte în care sunt descrise materialele utilizate și metodele de obținere a materialelor compozite adsorbante și o a doua parte în care sunt descrise tehnicile de caracterizare utilizate în vederea determinării proprietăților fizico-chimice ale adsorbanților clasici cât și a adsorbanților compoziți: analiza elementală (XRF), analiza termogravimetrică (TG), difracția de raze X (XRD), microscopia electronică de baleiaj (SEM), desorbția termică programată (TPD), adsorbția-desorbția azotului (BET), porozimetria cu Hg.

2.2. Caracterizarea materialelor de bază și compozite

Caracterizarea fizico-chimică din acest capitol a fost realizată la Universitatea Complutense Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, în cadrul stagiului de cercetare de 3 luni inclus în proiectul BRAIN -“O investiție în Inteligență”.

2.2.1. Analiza elementală (XRF)

Această metodă se utilizează pe scară largă în industrie, pentru a determina din punct de vedere calitativ și cantitativ, compoziția chimică elementară a unei probe.

Probele destinate analizelor cantitative trebuie să aibă suprafețele șlefuite (netede) și se fac de obicei în formă de discuri (pastile) de diametrul 40 sau 20 mm și o grosime mai mare de 2 mm și de maximum 3 cm.

Tabel 2.4. Analiza elementală a materialelor compozite MCC1* și MCC1*

<i>MCC1</i>		<i>MCC1*</i>	
<i>ELEMENT CHIMIC</i>	<i>CONCENTRAȚIA, %</i>	<i>ELEMENT CHIMIC</i>	<i>CONCENTRAȚIA, %</i>
C	78,73	C	54,40
CL	9,41	CL	24,72
CA	5,50	CA	12,88
SI	2,45	SI	2,59
AL	1,57	AL	1,87
FE	0,98	FE	1,43
S	0,46	S	0,64
ALTE ELEMENTE	0,9	ALTE ELEMENTE	1,47

Materialele compozite pe bază de cărbune activ (MCC1 și MCC1*) au fost impregnate cu o soluție de 15 și respectiv 30% CaCl_2 . Se observă că procentele de C, Cl și Ca sunt cele mai mari în ambele cazuri.

2.2.2. Analiza termogravimetrică (TG)

Analiza termogravimetrică (TG) s-a realizat cu o termobalanță Seiko EXSTAR 6000 cuplată cu un modul TG/DTA 6000. Acest modul este constituit dintr-o microbalanță cu un interval de masă cuprins între 0.1 – 200 mg și un cuptor în care intervalul de temperatură poate fi cuprins între 0.01 – 200 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ și de la temperatura ambientului până la 1273 K (1000°C).

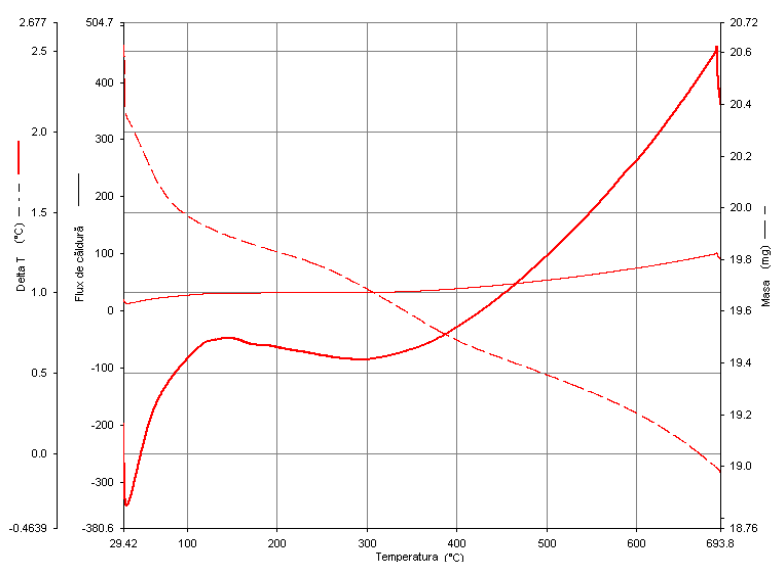
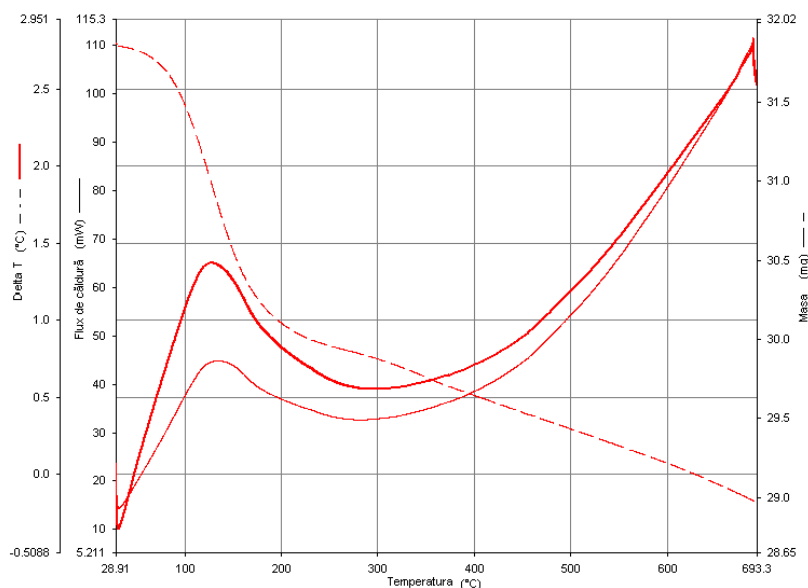


Fig. 2.5. Curbele TG pentru a) cărbune activ



b)

Fig. 2.6. Curbele TG pentru b) MCC1*

Analizele s-au realizat într-o atmosferă inertă cu un debit de azot de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ și o viteză a temperaturii de $10 \text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$ de la temperatura ambiantului (30°C) până la 700°C .

Se observă că aceste materiale prezintă o singură etapă de descompunere, cea a pierderii cantității de apă adsorbită fizic. Apa începe să se evapore aproximativ la 100°C în cazul tuturor materialelor, și până la 200°C este îndepărtată complet, deci temperatura de regenerare a acestor materiale va fi considerată 200°C .

2.2.4. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Analizele s-au realizat cu ajutorul microscopului de baleiaj JEOL model JSM-6400. Imaginile s-au obținut cu un detector de electroni secundari de tipul Everhart-Hornley. Condițiile de lucru au fost: curent de emisie de $250 \mu\text{A}$ produs de un filament de wolfram și un potențial accelerator de 20kV .

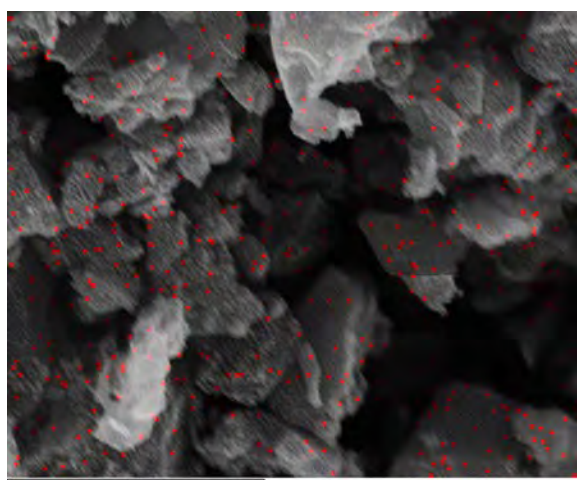


Fig.2.15. a) Imaginile SEM-Distribuția ionilor de Ca^{2+} în materialul compozit MCC1*

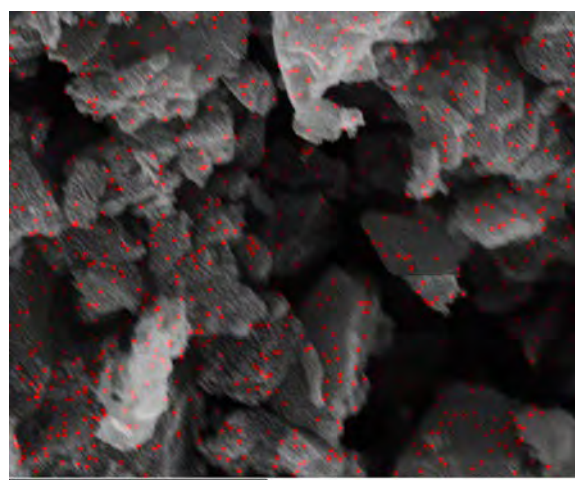


Fig. 2.15. b) Imaginile SEM-Distribuția ionilor de Cl^- în materialul compozit MCC1*

Element	Concentrația aproximativă
C K	64,21
Cl K	11,66
Ca K	7,04
Si K	0,91
Au K	7,48

Fig. 2.15. c) Analiza SEM-EDS pentru MCC1*

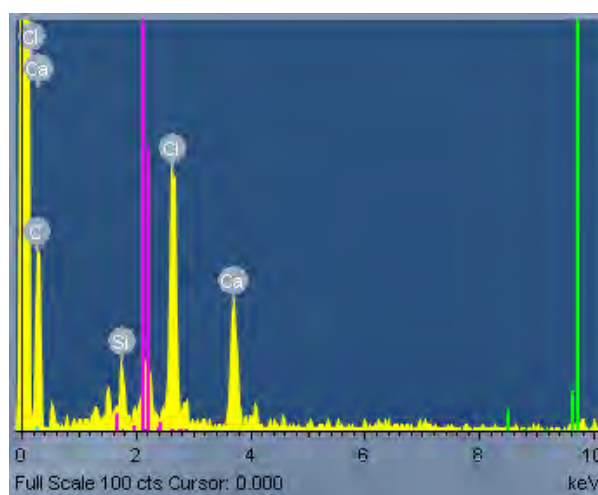


Fig. 2.15. d) Analiza SEM-EDS pentru MCC1*

Se observă că materialul compozit ce conține cărbune activ impregnat cu soluția de CaCl_2 30% prezintă morfologie tipică de cărbune activ microporos. Ioni de Ca^{2+} și Cl^- sunt răspândiți pe toată suprafața materialului, ceea ce demonstrează că impregnarea cu soluția higroscopică de clorură de calciu, s-a realizat foarte bine. Totodată materialul are aparent o suprafață omogenă. Rezultatele obținute conform SEM-EDS sunt în bună concordanță cu analiza elementală de la XRF. (Fig.2.15. c)).

2.2.5. Desorbția termică programată (TPD)

Cu ajutorul echipamentului TPD/R/O 1100, metode analitice permit de terminarea cantității de gaz (H_2 , O_2 , CO , etc) adsorbite chimic de pe suprafața unei probe solide, cu alegerea condițiilor experimentale apropiate (temperaturi, pretratamente, etc), a tipului și a numărului centrilor activi, evaluarea diferiților parametrii cinetici și termodinamici.

Cantitatea de probă introdusă în reactor s-a fixat în intervalul 50-150 mg. Inițial probele au fost degazificate până la 773 K cu un pas de încălzire de 10 K/min timp de 30 de minute, în curent de He. Apoi probele au fost răcite până la 373 K și s-au saturat cu CO_2 timp de o oră. După această perioadă, probele s-au tratat timp de 30 minute cu heliu, la aceeași temperatură, pentru eliminarea CO_2 fizisorbit. În final, procesul de desorbție s-a realizat cu o rampă de încălzire de 10 K/min până la 773 K.

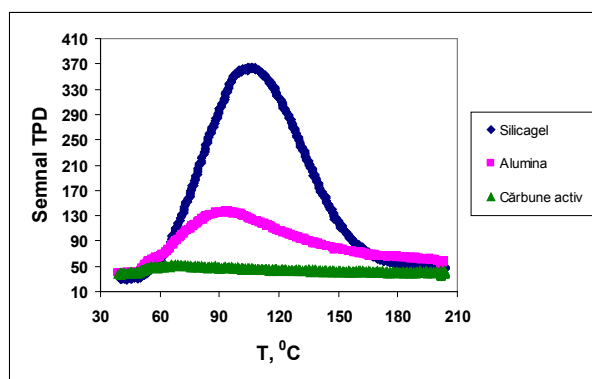


Fig. 2.22. Curbele TPD specifice pentru silicagel, alumina, cărbune activ

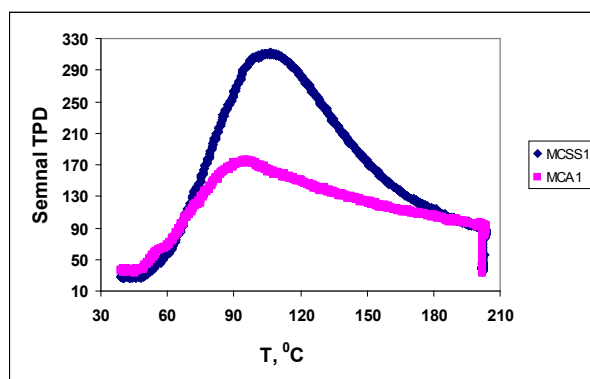


Fig. 2.23. Curbele TPD specifice materialelor compozite MCSS1 și MCA1

În figurile 2.22 -2.24. sunt reprezentate cu curbele TPD specifice pentru materialele compozite și adsorbantii clasici. Se observă că silicagelul prezintă un semnal detector mult mai mare față de alumina și cărbune activ.

2.2.6. Adsorbția fizică a azotului (BET)

Izoterme de adsorbție-desorbție

Textura porilor a fost investigată cu ajutorul izotermelor de adsorbție ale N_2 la 77 K folosind Micromeritics ASAP-2020. Aria suprafeței specifice a fost derivată din calculul metodei

BET (Brunauer-Emmet-Teller) [33], în timp ce determinarea volumului de micro și mezopori a fost efectuată prin metoda t-plot, pornind de la datele izotermei BET. Distribuția mărimii porilor în zona mezoporelor s-a determinat prin metoda BJH [23].

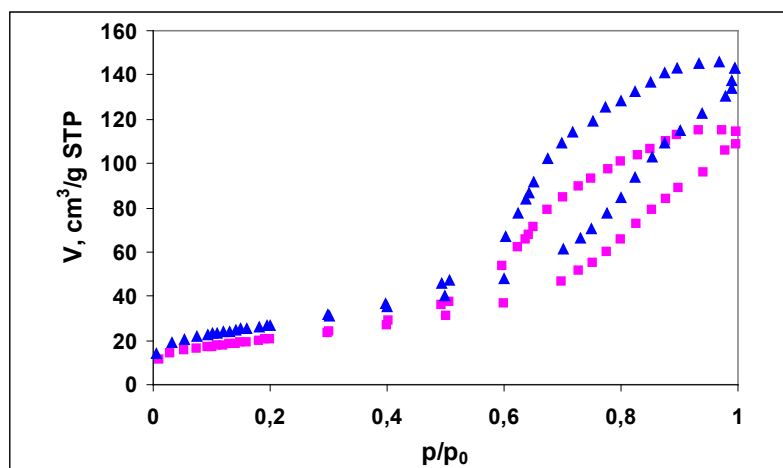


Fig. 2.29. Izotermele de adsorbție-desorbție a N₂ pe Alumină (Δ) și MCA1 (■)

În Fig.2.29. sunt reprezentate izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pe alumină și MCA1. Acestea sunt izoterme de tip IV cu ciclu de histerezis II conform clasificării IUPAC.[35] Pe aceste izoterme se poate observa că în domeniul de presiuni până la formarea monostratului de adsorbție, curbele au alura identică cu cele ale izotermei de tipul II. O adsorbție foarte pronunțată se înregistrează pentru presiuni mai ridicate, acestea fiind corespunzătoare condensării capilare în mezopori. Bucla histerezisului este sub formă triunghiulară cu un braț de de adsorbție care urcă regulat pentru un domeniu larg de presiune iar brațul de desorbție este abrupt.

Izotermele de adsorbție-desorbție ale N₂ pe silicagel și MCSS1 prezentate în Fig.2.30. sunt niște izoterme complexe de tipul I+IV.

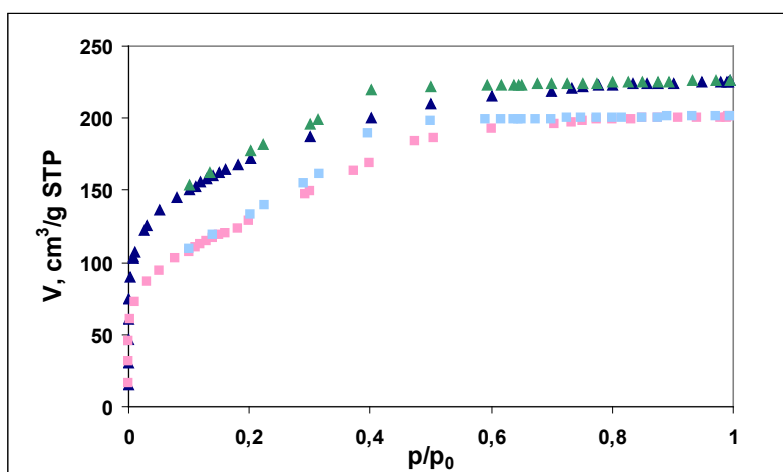


Fig. 2.30. Izoterma de adsorbție-desorbție a N₂ pe Silicagel și MCSS1

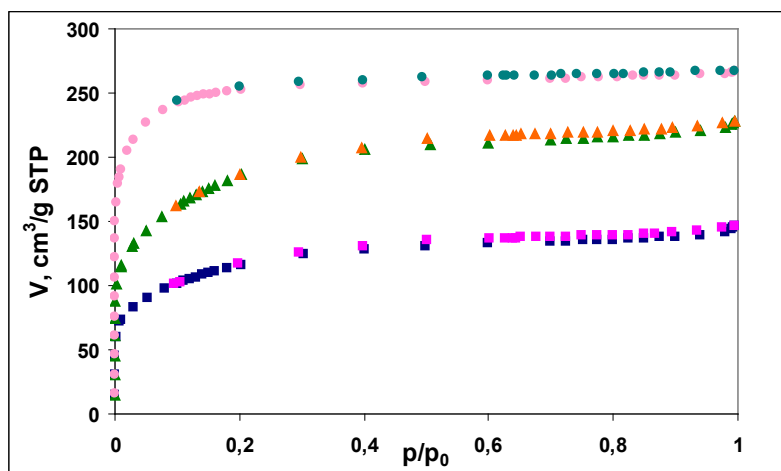


Fig. 2.31. Izotermele de adsorbție-desorbție a N₂ pe cărbune activ (●), MCC1(▲) și MCC1*(■)

Se observă că materialele compozite pe bază de cărbune activ prezintă izoterme de tipul I conform clasificării IUPAC [236]. Ele au un platou lung, aproape orizontal (indică o cantitate relativ mică a adsorbției multistrat la suprafața deschisă), sunt perfect reversibile, concave în raport cu axa p/p_0 și prezintă un salt de adsorbție foarte pronunțat în domeniul presiunilor joase, indicând o suprafață externă foarte mică, unde are loc adsorbția multistrat neglijabilă.

Tabel 2.7. Suprafețele specifice și caracteristicile microporozității și mezoporozității pentru materialele compozite utilizate, rezultate în urma analizei izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului

Nr.crt	Material	S_{BET} , (m ² /g)	S_{micro} , (m ² /g)	$V_{micropori}$, cm ³ /g	D_{pori} , Å ⁰
1.	Cărbune activ	869,4917	595,6372	0,2736	19,08
2.	Alumina	97,6035	5,5408	0,00157	53,90
3.	Silicagel	609,5585	134,21	0,0581	30,09
4.	MCC1	666,7508	584,6316	0,2685	18,09
5.	MCC1*	422,54	396,3766	0,1846	17,46
6.	MCA1	73,5634	-	-	55,174
7.	MCSS1	465,0928	-	-	31,17

Pentru studierea proprietăților poroase a cărbunelui activ, a MCC1 și MCC1* în detaliu, s-a determinat distribuția porilor după dimensiunea lor (PSD-pore size distribution), folosindu-se metoda BJH [] și ramurile de desorbție ale izotermelor N₂.

Curbele PSD prezentate în Fig.2.32.a) indică modificarea caracteristicilor de porozitate ale MCC1 și MCC1* prin impregnarea acestora cu soluțiile de 15, și respectiv 30%.

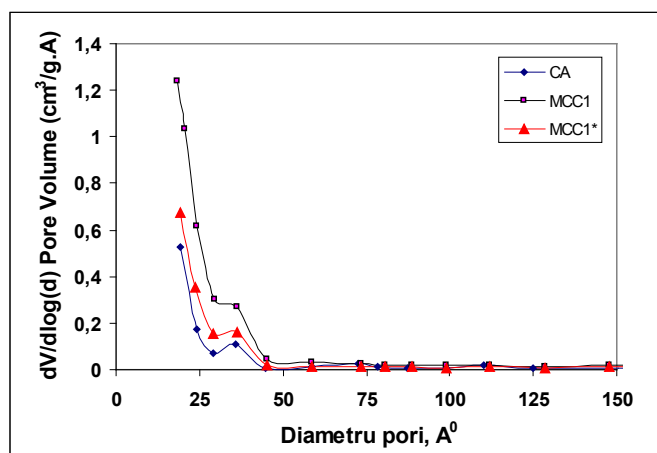


Fig. 2.32. a) Distribuția mărimii porilor pentru cărbune activ și compozitele sale MCC1 și MCC1*

Se poate observa că profilul PSD al cărbunelui activ este definit printr-un singur pic ce corespunde unor pori cu diametrul de $19,08 \text{ \AA}$, în timp ce profilul PSD pentru MCC1 (cărbune activ impregnat cu 15% soluție CaCl_2) corespunde unui pic de $18,09 \text{ \AA}$, și respectiv MCC1* (cărbune activ impregnat cu 30% soluție CaCl_2) corespunde unui pic de $17,46 \text{ \AA}$.

În concluzie, nu se observă diferențe foarte mari înregistrate în curbele PSD prezentate, ceea ce evidențiază faptul că impregnarea cu soluțiile de CaCl_2 a cărbunelui activ nu afectează dimensiunea porilor materialelor compozite.

3. Studiul echilibrului gaz –solid la adsorbția vaporilor de apă pe materiale compozite

3.2. Determinarea izotermelor de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite

3.2.2. Rezultate și discuții

În acest subcapitol este prezentat studiul echilibrului de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite la trei temperaturi 30, 40 și 50°C . Materialele compozite constau dintr-o matrice bază (alumina și cărbunele activ) impregnate cu CaCl_2 . Valorile umidității relative a aerului au avut valori cuprinse între 0,3 și 0,9. Datele experimentale sunt prezentate în Tabelele 3.2-3.4. Pe baza datelor măsurate s-au putut reprezenta grafic valorile concentrației apei în materialul adsorbant în funcție de concentrația vaporilor de apă în amestecul aer-vapori de apă.

Datele experimentale au fost corelate cu modelele Langmuir și Freundlich obținute din izotermele de adsorbție și parametrii acestor modele. S-a studiat de asemenea influența

temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor compozite adsorbante MCA1 și MCC1.

Confirm modelului Freundlich, cantitatea de apă reținută pe unitatea de masă de adsorbant este:

$$X = K \cdot C^{1/n} \quad (3.2)$$

$$X = \frac{k_1 \cdot C}{1 + k_2 \cdot C} \quad (3.3)$$

unde X reprezintă concentrația apei din faza solidă (kg/kg), C-concentrația vaporilor de apă din faza gazoasă (kg/m³), iar K, n, k₁, k₂ sunt parametrii ecuației Freundlich, respectiv Langmuir.

Liniarizând ecuația lui Freundlich și cea a lui Langmuir se vor obține două ecuații ce vor permite calculul parametrilor K,n, k₁ și k₂.

Valorile parametrilor ecuațiilor Freundlich și Langmuir (K, n, k₁, k₂) ce evidențiază buna concordanță dintre modelele aplicate și experimentale au fost determinați pentru adsorbanții utilizați (MCA1 și MCC1).

Izotermele de echilibru obținute experimental la adsorbția vaporilor de apă pe materialele compozite MCA1, MCC1, precum și valorile calculate cu modelele Freundlich și Langmuir sunt ilustrate în Fig.3.6 și Fig.3.7.

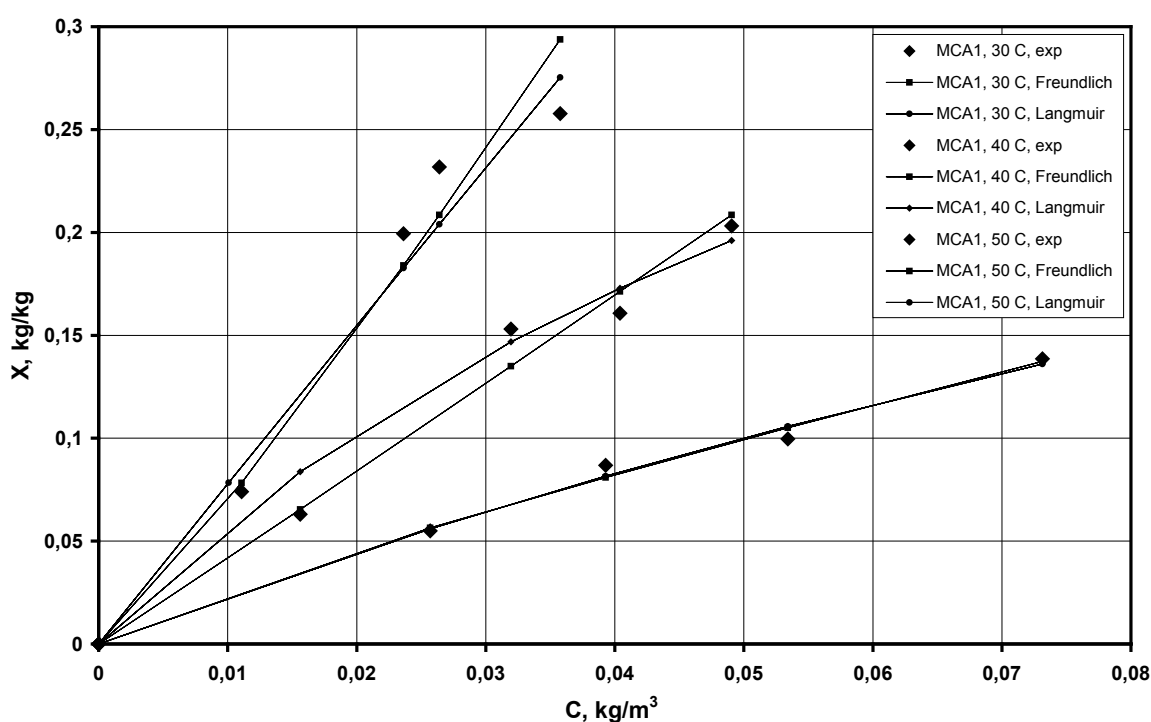


Fig.3.6. Izoterme de adsorbție obținute în cazul MCA1

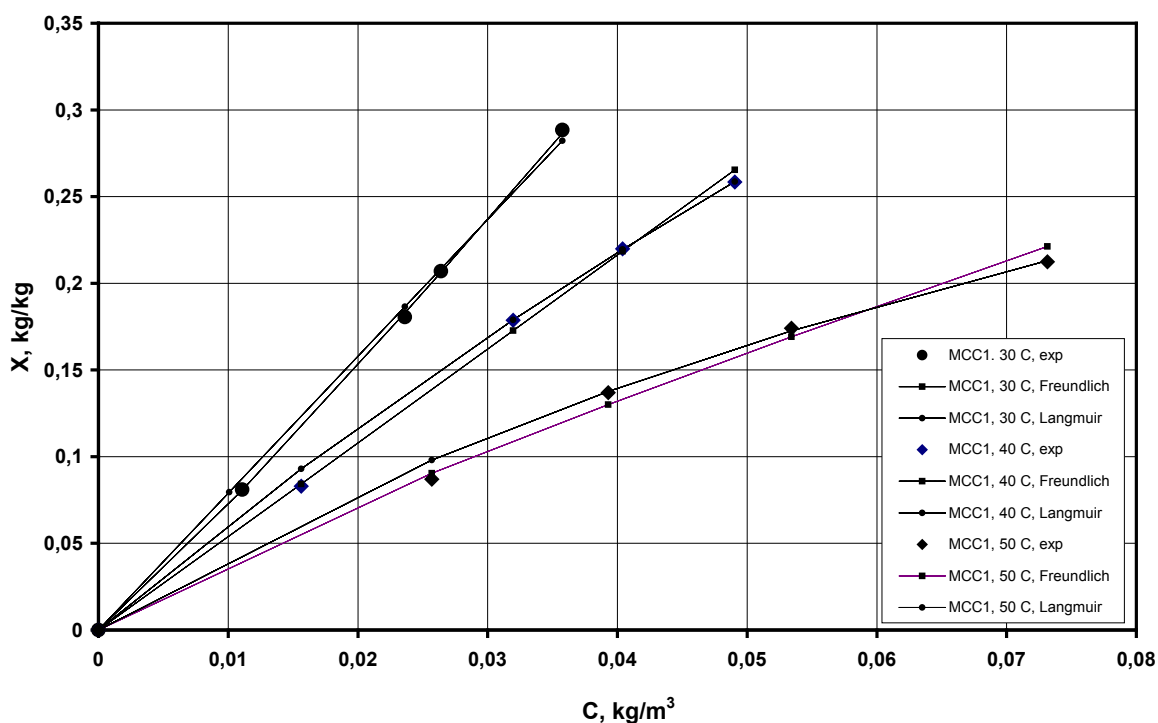


Fig. 3.7. Izoterme de adsorbție obținute în cazul MCC1

Capacitatea de adsorbție a materialelor compozite MCA1 și MCC1 este influențată de temperatură și concentrația vaporilor de apă din aer. Valorile obținute pentru capacitatea de adsorbție la temperatura de 30°C sunt mai mari față de cele de la 40°C, și respectiv 50°C. De asemenea cu cât concentrația vaporilor de apă din aer este mai mare, cu atât cantitatea de apă adsorbită la echilibru este mai mare.

4.1. Studiul experimental al cineticii adsorbției vaporilor de apă pe materiale compozite

4.2. Tehnica experimentală

Instalația reprezentată grafic în Fig.4.10 a fost utilizată pentru studiul cineticii procesului de uscare a gazelor prin adsorbție.

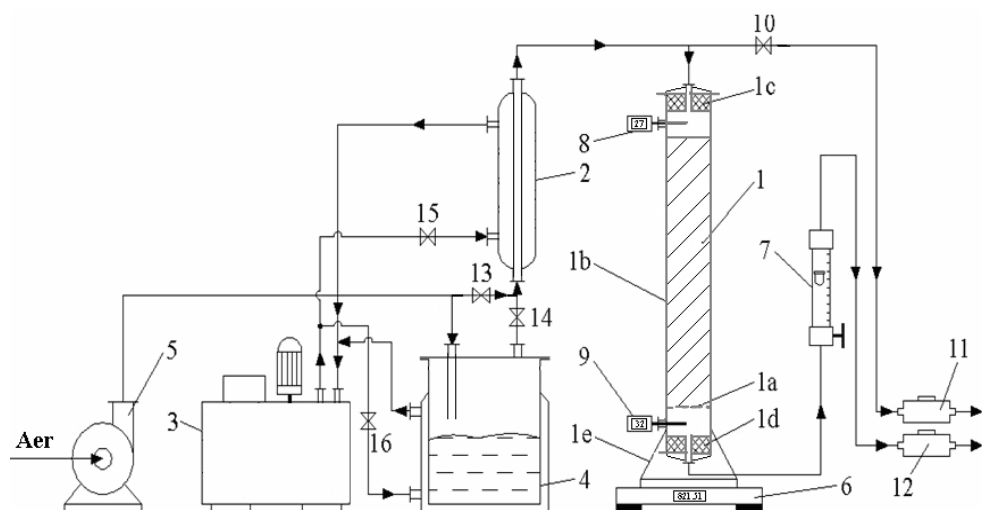


Fig. 4.10. Instalația experimentală: 1-coloana adsorbție, 2-schimbător de căldură, 3-termostat, 4-camara de umezire a aerului, 5-ventilator, 6-balanța tehnică digitală, 7-rotametrul, 8,9-termometre digitale, 10,13,14,15,16-ventile, 11,12-camere pentru fixarea sondelor psihometrelor

4.3. Condiții de operare

Pentru studiul cineticii procesului de uscare a gazelor s-a utilizat instalația experimentală prezentată în Fig. 4.10. În experimentări s-au utilizat materialele MCC1 și MCA1. Aceste materiale, de formă granulară sunt particule cilindrice cu dimensiunile de 3,2x3,2 mm (MCA1) și 3,15x3,5 mm (MCC1). Experimentele au fost efectuate la presiunea atmosferică, la temperaturile de 27 și 38°C, la umiditățile relative de 40, 60 și 85% și la valori ale debitului de aer cuprinse în intervalul (0,3-2,2) m³/h.

Procesul de uscare a gazelor s-a realizat în strat granular fix, în regim dinamic. Parametrii geometrici ai stratului fix de adsorbant (MCA1 și MCC1) au fost: $D = 0,036\text{ m}$, $H = 0,125\text{ m}$, $H = 0,18\text{ m}$ și $H = 0,25\text{ m}$.

Utilizând instalația experimentală specificată, s-a determinat variația în timp a umidității relative și a temperaturii aerului la ieșire din stratul granular fix la diferite durate (5, 10, 15, 20, ..., 240 min) folosind în acest scop un psihrometru digital și termometrul digital (9).

4.4. Rezultate obținute. Studiul influenței parametrilor cinetici asupra vitezei procesului de adsorbție și concentrației apei din cele două faze

4.4.1. Metodologia de calcul a concentrațiilor C și X și a vitezei de adsorbție

Pentru calculul concentrației vaporilor de apă din faza gazoasă și a vitezei de adsorbție s-au utilizat următoarele relații:

$$C = 0.622 \cdot \rho \cdot \frac{\varphi \cdot p_s}{P - \varphi \cdot p_s} \quad (4.9)$$

unde: ρ este densitatea aerului umed, φ -umiditatea relativă, p_s - presiunea de vapori la saturație

$$v_a = \frac{M_v \cdot (C_0 - C)}{V_{ST} \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (4.10)$$

unde: M_v este debitul volumetric de fază gazoasă, C_0 -concentrația vaporilor de apă la intrarea în coloană, C -concentrația vaporilor de apă la ieșirea din coloană, V_{ST} -volumul stratului fix de adsorbant, ε -porozitatea stratului fix

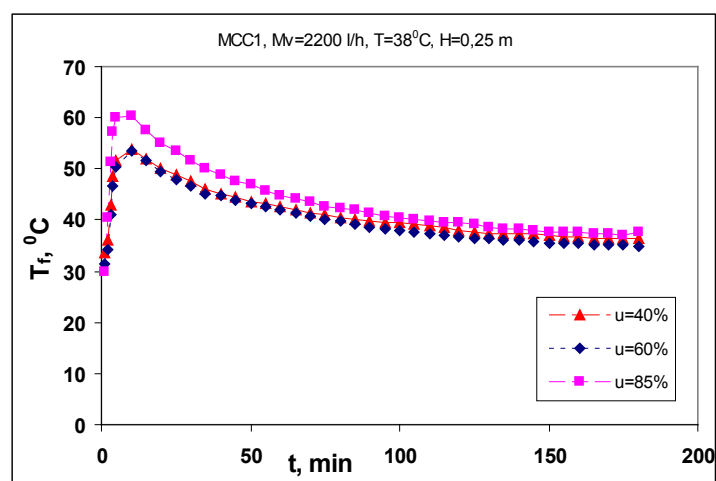
Utilizând ecuația de bilanț de masă pentru adsorbit s-a determinat concentrația apei din materialul adsorbant:

$$M_s \cdot (X - X_0) = M_v \cdot \int_0^t (C_0 - C) dt \quad (4.11)$$

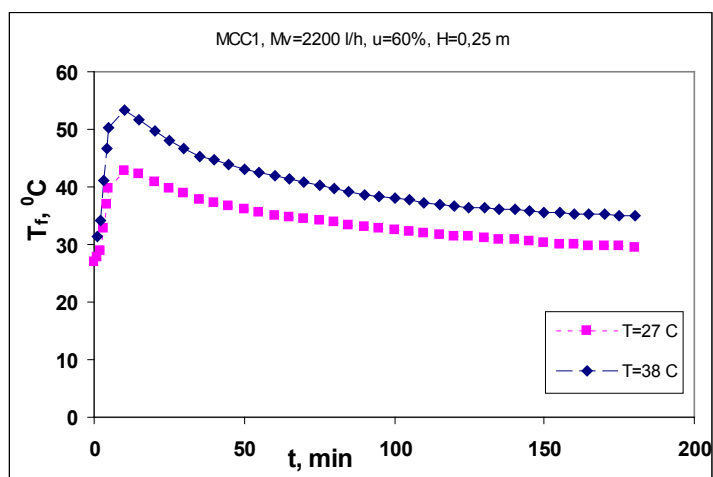
unde: M_s este masa de adsorbant absolut uscat, X_0 -concentrația apei din adsorbant la $t=0$, X -concentrația apei din adsorbant la $t=t$

4.4.1. Variația în timp a temperaturii fazei gazoase la ieșire din stratul de adsorbant

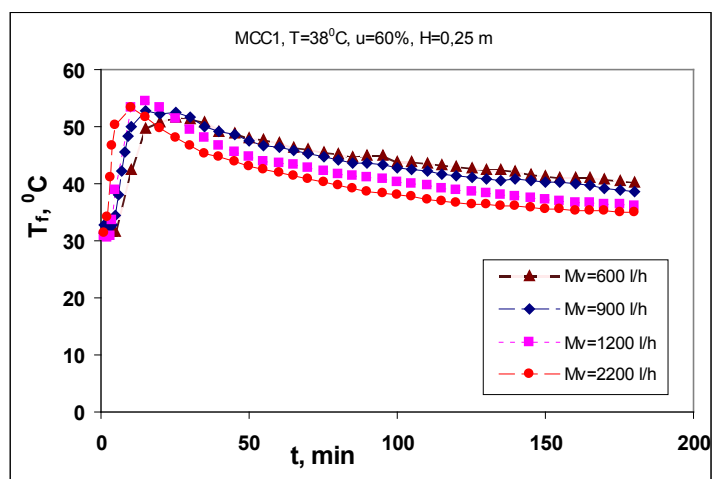
În Fig. 4.11 sunt reprezentate curbele de variație ale temperaturii la ieșirea din stratul de material compozit adsorbant la trei valori ale umidității relative (a), la două valori ale temperaturii (b) și la diferite valori ale debitului fazei gazoase (c) în funcție de timp.



a)



b)



c)

Fig. 4.11. Temperatura fazei gazoase la ieșirea din stratul adsorbant MCC1 funcție de timp la diferite valori ale parametrilor: a) umiditatea relativă a aerului, b) temperatura la intrare, c) debitul de aer

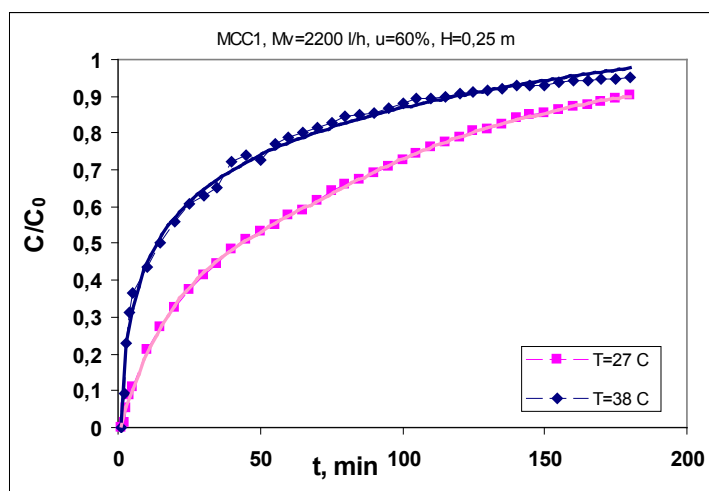
Dependențele $T_f = f(t)$ relevă prezența unui maxim pe fiecare curbă de variație în timp a temperaturii fazei gazoase la ieșirea din stratul de adsorbant. Acest aspect este datorat existenței a două procese care se desfășoară concomitent: procesul de degajare de căldură datorită adsorbției și procesul de transfer de căldură din interiorul stratului de adsorbant la exterior. La începutul procesului viteza de degajare a căldurii este mai mare decât viteza procesului de transfer de căldură și T_f crește în timp, la un moment dat cele două procese au aceeași viteză și, apoi, viteza de degajare de căldură devine mai mică decât viteza de transfer și T_f scade în timp.

O astfel de variație în timp a temperaturii T_f arată că procesul se desfășoară în regim neadiabatic-neizoterm.

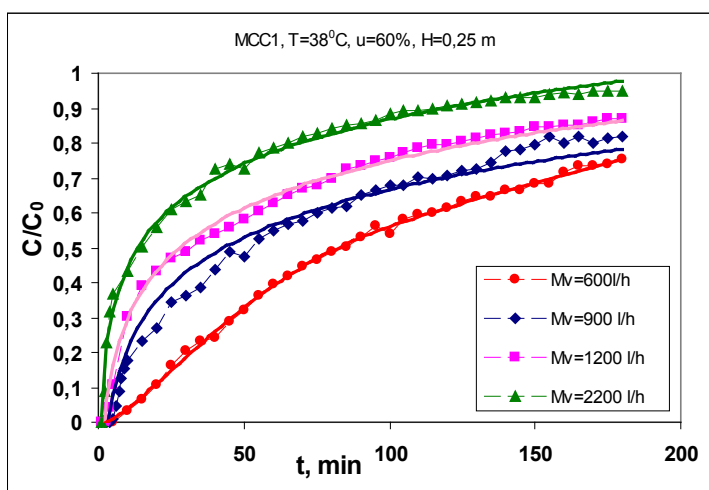
4.4.2. Variația în timp a concentrației vaporilor de apă din gaz la ieșire din stratul de adsorbant

În Fig.4.17 (a, b, c) sunt prezentate dependențele concentrației de vapori de apă din aer-timp pentru materialul MCC1 la diferite valori ale umidității, temperaturii și debitului de aer umed.

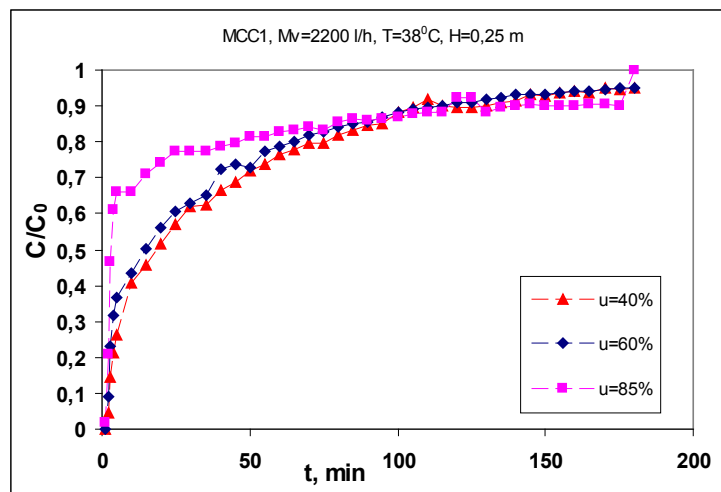
Se poate constata o creștere în timp a concentrației vaporilor de apă la ieșirea din stratul de adsorbant, concentrație care tinde, la durate mari, către valoarea de intrare, C_0 .



a)



b)



c)

Fig. 4.17. Variația concentrației de vapori de apă din aer în timp, la adsorbția pe MCC1
a) la două valori ale temperaturii de intrare, b) la diferite valori ale debitului fazei gazoase, c) la trei valori ale umidității relative a aerului

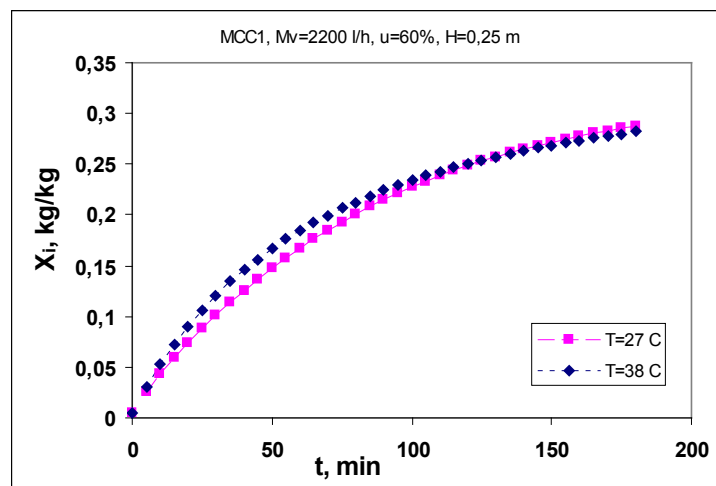
Evident cu cât debitul de aer este mai mare cu atât concentrația C este mai mare și durata necesară pentru a atinge valoarea C_0 este mai mică. De asemenea cu cât debitul de aer este mai mic, timpul de străpungere este mai mare.[239-245]

4.4.3. Variația în timp a concentrației apei din faza solidă

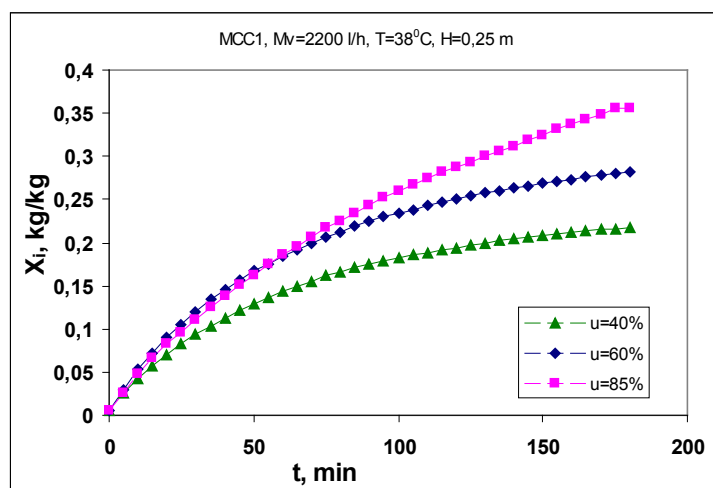
Concentrația apei din stratul fix de adsorbant a fost determinată cu ajutorul ecuației (4.11)

În Fig.4.22-4.27 sunt reprezentate variațiile concentrației apei din materialele compozite MCC1 și MCA1 în timp.

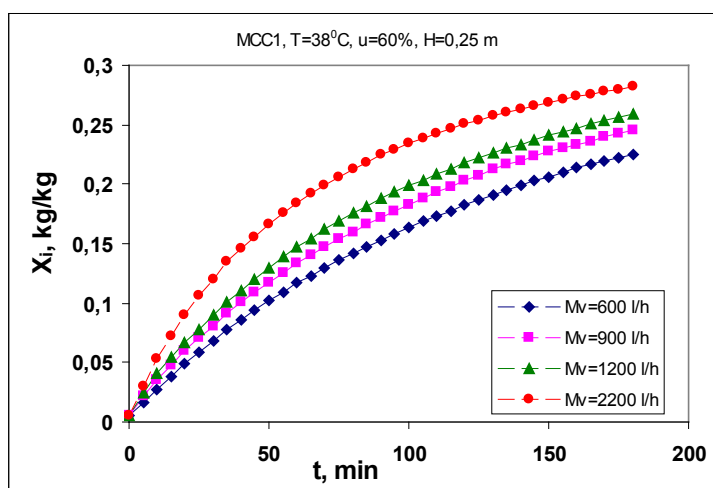
Concentrația apei din materialul compozit MCC1 crește în timp indiferent de valorile umidității relative (Fig.4.22., b), temperaturii (Fig.4.22., a) și debitului sau vitezei aerului (Fig.4.22., c).



a)



b)



c)

Fig. 4.22 . Variația concentrației apei din MCC1 în timp la diferite valori ale parametrilor
a) variația temperaturii de intrare, b) variația umidității relative a aerului, c) variația debitului fazei gazoase

La valori mari ale duratei, creșterea concentrației apei din materialul solid este mai lentă. Totodată concentrația apei din materialul solid crește cu debitul și umiditatea aerului și scade cu creșterea înălțimii stratului fix.[239-245].

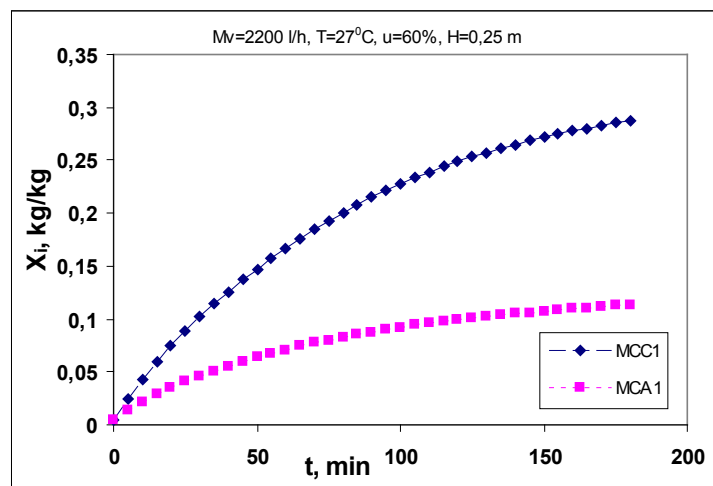


Fig. 4.28. Dependența $X=f(t)$ pentru materialele compozite MCC1 și MCA1

În Fig.4.28. se compară evoluția în timp a concentrației apei dintr-o serie de materiale adsorbante. Se constată că materialul compozit pe bază de cărbune adsoarbe o cantitate mai mare de vapori de apă față de materialul compozit MCA1.

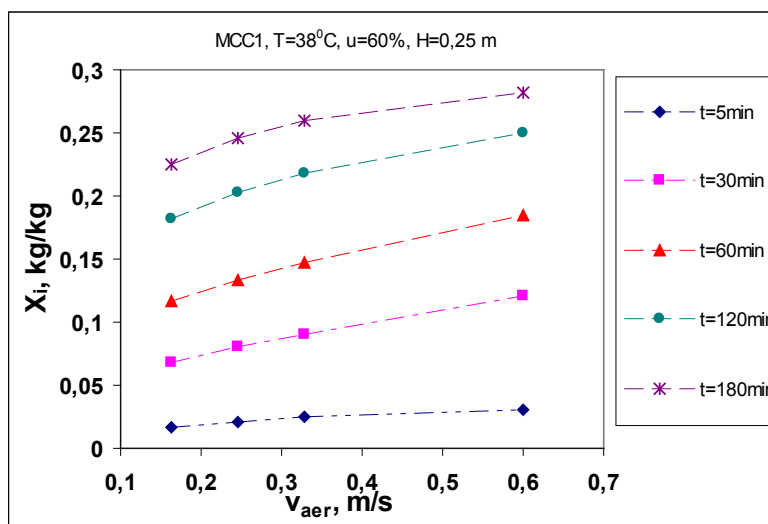


Fig. 4.29. Dependenta $X_i=f(v)$ la diferite durate

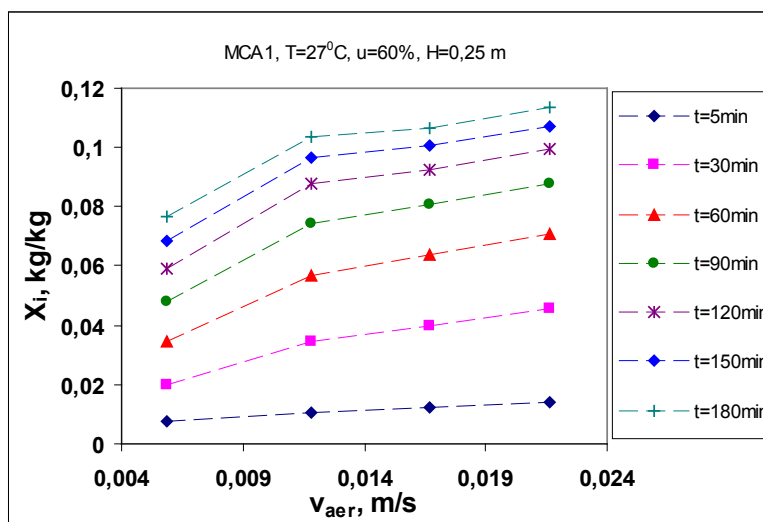


Fig. 4.30. Dependenta $X_i=f(v)$ la diferite durate

Fig.4.29-4.30 pune în evidență modul în care influențează viteza fazei gazoase concentrația X , mărirea vitezei conducând la creșterea cantității de apă adsorbită și deci a concentrației apei în adsorbant, MCC1 și MCA1.

4.4.4. Variația vitezei de adsorbție în funcție de timp

Utilizând rezultatele obținute anterior, s-a determinat viteza de adsorbție care se identifică cu fluxul de masă specific transferat la unitatea de volum.

Valorile vitezei de adsorbție au fost determinate folosind ecuația 4.10.

În continuare sunt descrise dependențele de timp ale vitezei de adsorbție pentru adsorbantii studiați la diferite valori ale debitului de aer, temperaturii și umidității relative.

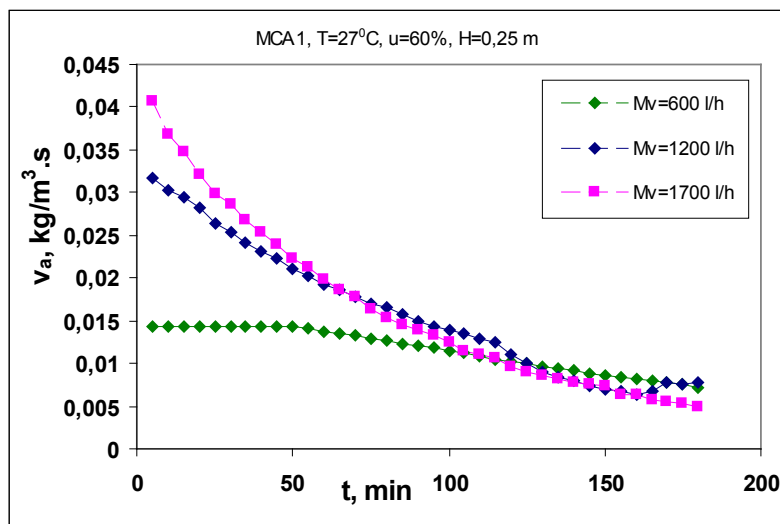


Fig. 4.33. Viteza de adsorbție în timp la diferite valori ale lui Mv pe MCA1, la $T=27^{\circ}\text{C}$, $u=60\%$ și $H=0,25\text{m}$

Așa cum rezultă din aceste figuri, viteza de adsorbție la valori mari ale duratei, scade în timp indiferent de valorile umidității, debitului sau a înălțimii stratului fix. Acest lucru este datorat micșorării forței motrice a procesului de adsorbție în timp ca urmare a creșterii concentrației de echilibru a vaporilor de apă din faza gazoasă.

Concentrația de echilibru este influențată de concentrația apei din materialul adsorbant și de temperatură. Deoarece concentrația apei din adsorbant crește în timp, iar temperatura scade în timp, acestea vor determina creșterea concentrației de echilibru. [239-245]

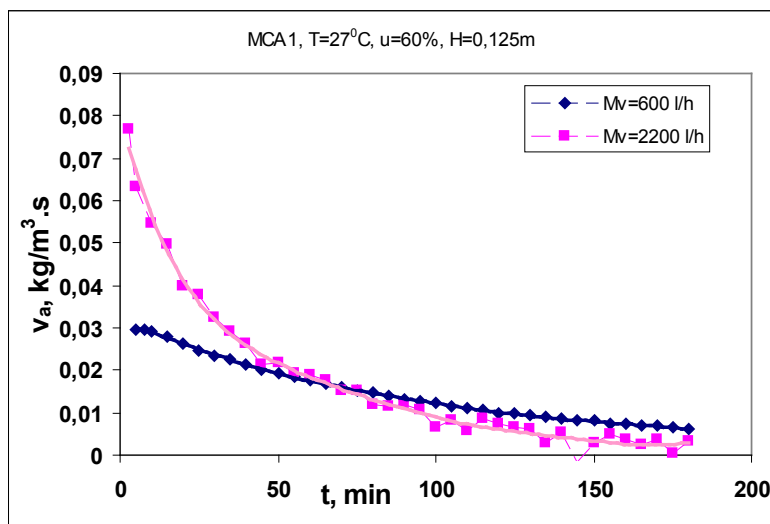


Fig. 4.34. Viteza de adsorbție în timp la două valori ale lui Mv la adsorbția pe MCA1, $T=27^{\circ}\text{C}$, $u=60\%$, $H=0,125\text{m}$

Debitul (sau viteza) fazei gazoase și umiditatea relativă a aerului la intrare influențează pozitiv viteza de adsorbție, ceea ce înseamnă că mărirea debitului și a umidității relative a aerului conduce la creșterea vitezei de adsorbție. (Fig.4.34., 4.35., 4.36.).[239-245]

5. Modelarea statistică și optimizarea procesului de uscare a gazelor

În acest capitol este prezentat un studiu al modelării suprafeței de răspuns a adsorbției vaporilor de apă în strat fix de granule de alumină impregnată în condiții izoterme. În proiectarea experimentală s-a utilizat Matricea Central Compozițională (MCC) (Central Composite Design) (CCD). Timpul de staționare, raportul dintre diametrul coloanei de adsorbție și înălțimea stratului fix, și umiditatea relativă a aerului au fost considerate drept variabile independente, în timp ce, curbele de străpungere au fost selectate ca răspuns al procesului. Un model empiric a fost propus și apoi validat folosind datele experimentale neutilizate în CCD.

5.1. Tehnica experimentală

În investigațiile experimentale a fost utilizată o instalație de laborator ce constă într-o coloană de adsorbție cu manta având diametrul interior de $1,5 \cdot 10^{-3}$ m, un vas de umidificare a aerului, un ventilator și dispozitive pentru măsurarea și controlul temperaturii și a debitului de aer. O descriere completă a instalației experimentale utilizată pentru obținerea datelor necesare în acest studiu poate fi găsită într-una din lucrarea anterioară. [227].

Experimentele au fost efectuate utilizând ca material adsorbant granule de alumină având diametrul mediu de $1,5 \cdot 10^{-3}$ m.

Materialul compozit selectiv pentru apă a fost obținut prin impregnarea aluminei cu clorură de calciu urmată de o uscare la 200°C .

O anumită cantitate de alumină a fost uscată în etuvă la 160°C timp de patru ore și apoi răcită la temperatura camerei într-un exicator. Soluția de 15% clorură de calciu a fost preparată prin dizolvarea clorurii de calciu (reactiv analitiv furnizat de Merck), în prealabil uscată timp de 2 ore la etuvă, la 120°C , în apă distilată.

Apoi, impregnarea aluminei a fost realizată folosind soluție clorură de calciu 15% masă. După două ore de impregnare, materialul compozit a fost separat prin filtrare la vid, la temperatura camerei. Granulele impregnate reținute pe materialul filtrant au fost uscate patru ore la etuvă la 200°C , iar apoi răcite într-un exicator.

Conținutul de sare în compozit a fost determinat prin metoda conductometrică rezultând o concentrație a sării în solid de 14,45% CaCl_2 .

Investigațiile experimentale au fost efectuate la presiune atmosferică și la o valoare constantă a temperaturii de $30 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Aerul umed având diferite valori ale umidității relative cuprinse între 40 și 80% a fost alimentat în coloana de adsorbție cu strat fix la valori ale debitului de aer cuprinse în domeniul 0.2 și $0.4 \text{ m}^3/\text{h}$. Umiditatea relativă a aerului, presiunea vaporilor saturați și temperatura au fost măsurate la intrarea și respectiv ieșirea din stratul fix, folosind două psihrometre Testo 625.

Procesul de adsorbție a fost realizat în strat fix operat în regim dinamic și condiții izoterme. Parametrii geometrici ai stratului fix de adsorbant au fost $1.5 \cdot 10^{-2}$ m în diametru și trei înălțimi diferite: 0.2, 0.24 și 0.3 m.

În experimentări, temperatura și umiditatea relativă au fost măsurate utilizând două psihrometre de mare precizie și multifuncționale digitale. Precizia cel or d oi sen zori d e temperatură este de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, iar pentru umiditatea relativă este de $\pm 2.5\%\text{RH}$. Punctele d e măsurare sunt localizate la intrarea și respectiv ieșirea din stratul de adsorbant.

Timpul de străpunegere, t_b , a fost considerat ca răspuns pentru modelare, la $C/C_0=0.15$ [190], unde C_0 (kg/m^3) este concentrația inițială a vaporilor de apă din aer, C (kg/m^3) este concentrația vaporilor de apă din aer la ieșirea din coloană. Acestea corespund eficienței de 85% a uscării aerului.

C este definit astfel:

$$C = \rho \cdot X = 0.62198 \cdot \rho \cdot \frac{u \cdot p_s}{P - u \cdot p_s} \quad (5.1)$$

unde ρ este densitatea aerului umed, kg m^{-3} ; X – concentrația masică a adsorbatului în gaz, kg kg^{-1} ; u – umiditatea relativă a aerului, %, P – presiunea barometrică, mmHg, și p_s – presiunea vaporilor saturați, mmHg.

Presiunea parțială a vaporilor saturați este dată de ecuația Hyland-Wekler [67]:

$$\ln(p_s) = 5800.22 \cdot T^{-1} - 5.5162 - 4.8640 \cdot 10^{-2} \cdot T + 4.1765 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1.4452 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 6.5460 \cdot \ln(T) \quad (5.2)$$

5.2. Proiectarea experimentală

Un program c entrat MCC ($\alpha=1$) p entru tr ei f actori a f ost u tilizat pentru m odelarea suprafeței de răspuns (MSR) a adsorbției vaporilor de apă în strat fix de granule de alumina impregnată. MSR a fost utilizată pentru analiza timpului de staționare, a raportului coloanei de adsorbție și înălțimea stratului, și respectiv timpul de adsorbție. Softul Design-Expert (Stat-Ease, Demo Version 7.1.5) [294] s-a folosit pentru a proiecta datele experimentale.

Domeniile de operare și nivelele variabilelor independente considerate în acest studiu se găsesc în Tabelul 5.1. Pentru calculele statistice, variabilele reale (notate z_i) sunt convertite în valori codificate dimensionale (x_i) pentru a permite compararea factorilor de naturi și cu unități diferite și pentru a minimiza erorile regresiei polinomiale. Acest lucru se face folosind următoarea relație:

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i}; i = 1, 2, 3, 4 \quad (5.3)$$

unde z_i^0 se referă la valoarea variabilei i în centrul domeniului (de exemplu, $x_i = 0$) și Δz_i corespunde diferenței variabilei dintre nivelul maxim și centrul domeniului

Tabel 5.1. Variabilele predictor și codurile de nivel și valorile actuale folosite în proiectarea experimentală

Sursa variației	Simbol	Nivel Inferior	Nivel Intermediar	Nivel Superior
$V M_V^{-1}$, s	x_1	-1	0	+1
	z_1	0.477	0.557	0.636
$D L^{-1}$, a.u.	x_2	-1	0	+1
	z_2	0.05	0.0625	0.075
u, %	x_3	-1	0	+1
	z_3	40	60	80

5.3. Rezultate și discuții

În figura 5.1 sunt prezentate curbele de străpungere obținute la uscarea aerului prin adsorbție în strat fix de granule de alumina impregnată. Concentrația vaporilor de apă din aer la ieșirea din stratul fix al coloanei, determinată din măsurătorile psihrometrice a fost reprezentată funcție de timpul de adsorbție.

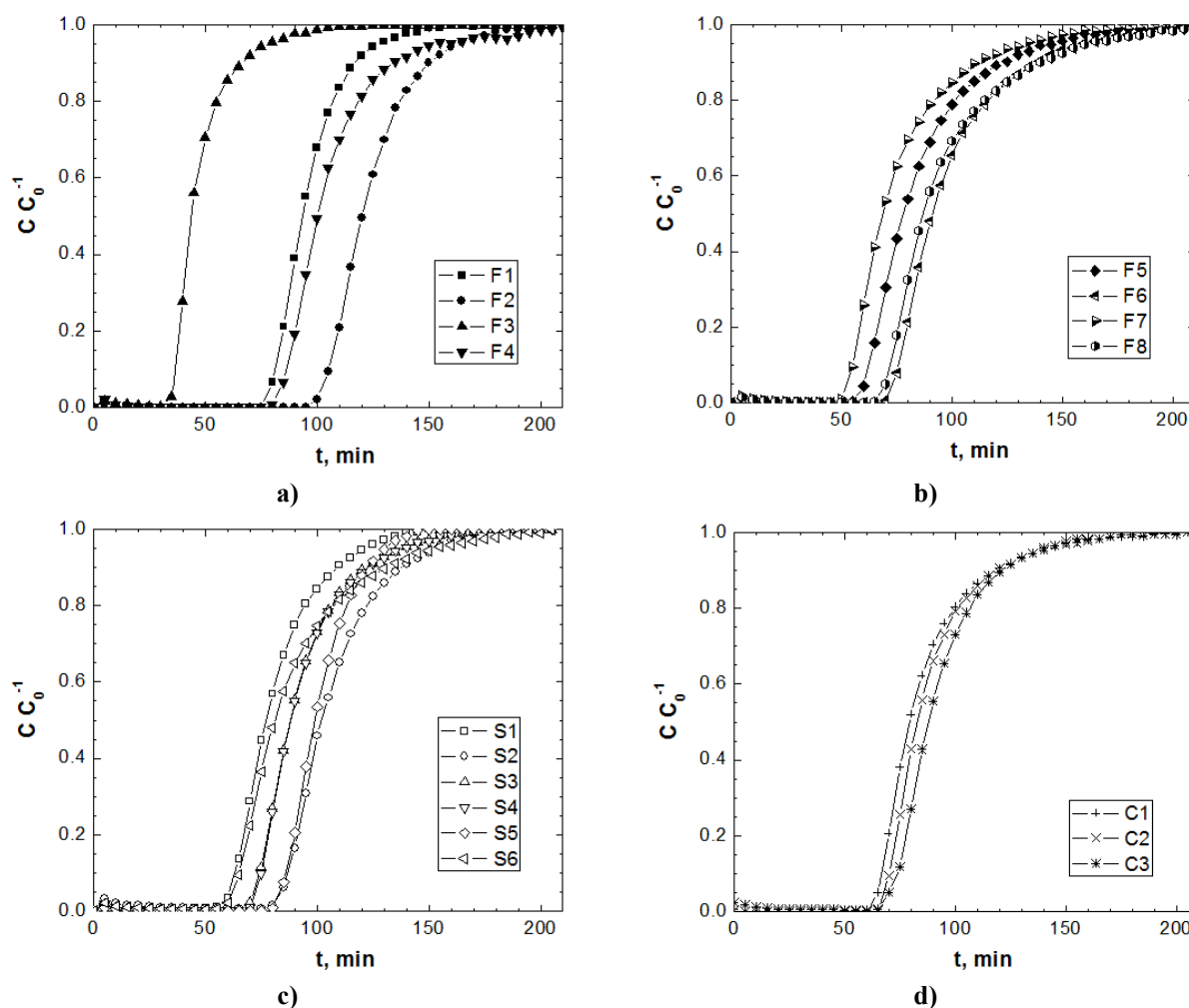


Fig. 5.1. Curbele de străpungere la adsorbția vaporilor de apă în strat fix de granule cilindrice de alumina

Datele experimentale (Tabel 5.1) au fost analizate statistic cu ajutorul softului Design-Expert pentru a obține o ecuație polinomială de ordinul 2 [176]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^4 \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \quad (5.4)$$

unde β_0 , β_i , β_{ii} , și β_{ij} sunt coeficienți de regresie (β_0 este un termen constant, β_i este un termen care ține cont de efectul liniar, β_{ii} termenul efectului pătratic, β_{ij} termenul efectului interacțiunii) iar Y este valoarea calculată de răspuns.

Un program centrat CCD generat de softul Design-Expert cu 15 experiențe și 2 replici (Tabel 5.2) a fost utilizat pentru vizualizarea și modelarea suprafeței de răspuns. Matricea Central Compozițională fațat centrată a fost aleasă ca model pentru timpul de străpungere. Acest program constă din punctele axiale plasate pe fața centrilor unui cub și fiecare factor are trei nivele. Matricea selectată constă din toate combinațiile factorilor la cele trei nivele, șapte puncte centrale și opt puncte situate pe fața porțiunilor cubului. Această matrice permite modelarea răspunsului cu ajutorul unei ecuații polinomiale de ordinul 2. Numărul experimentelor cerute de FCCD este dat de $2^k + 2^k + n$, unde k este numărul factorilor iar n este numărul punctelor din centru [176]. Matricea FCCD utilizată în acest studiu ($k=3$ și $n=3$) are nevoie de 17 experimente.

Tabel 5.2. FCCD și valorile calculate și observate ale răspunsului

Nr. Crt.	Tip *	Variabile independente			Răspunsuri	
		x_1	x_2	x_3	t_b , min	
					Experimental	Calculat
1	F1	-1	-1	-1	83	83.45
2	F2	1	-1	-1	107	105.25
3	F3	-1	1	-1	68	68.40
4	F4	1	1	-1	88	90.20
5	F5	-1	-1	1	56	55.20
6	F6	1	-1	1	78	77.00
7	F7	-1	1	1	57	56.65
8	F8	1	1	1	76	78.45
9	S1	-1	0	0	65	65.92
10	S2	1	0	0	89	87.72
11	S3	0	-1	0	76	80.22
12	S4	0	1	0	77	73.42
13	S5	0	0	-1	88	86.82
14	S6	0	0	1	67	66.82
15	C1	0	0	0	74	76.82
16	C2	0	0	0	77	76.82
17	C3	0	0	0	80	76.82

*F: punctele programului factorial, S: puncte axiale, C: puncte centrale.

Ca răspuns pentru modelare a fost considerat timpul de străpungeră, t_b la $C/C_0=0,15$ [190]. Rezultatele experimentale ale timpului de străpungeră, t_b , au fost de terminate conform condițiilor stabilite inițial și listate în Tabelul 5.2.

Softul Design-Expert permite determinarea coeficienților ecuației corespunzătoare de ordinul al 2-lea care a fost analizată pe baza a diferite criterii statistice cum ar fi valorile-p ale coeficienților modelului și valorile reziduale ale răspunsurilor calculate.

Coeficienții importanți ai modelului corespunzător sunt prezentați în Tabelul 5.3. Deoarece termenul pătratic și termenii de interacțiune x_1x_2 și x_1x_3 au valorile lui p mai mari decât 0.1 corespunzătoare unei semnificații statistice de 90%, ei au fost excluși.

Tabel 5.3. Regresia estimată a MSF (95% nivel de încredere) pentru timpul de străpungeră

Variabila	Termen	Estimat	Valoarea F	Valoarea p
				Prob > F
Constant	Intercept	76.82	106.6	<0.0001
$V \cdot M_V^{-1}$	x_1	10.90	207.7	<0.0001
$D \cdot L^{-1}$	x_2	-3.40	20.2	0.0007
u	x_3	-10.00	174.8	<0.0001
$D \cdot L^{-1} \cdot u$	$x_2 * x_3$	4.12	23.8	0.0004

Modelul regresiei liniare în termeni de factori codificați poate fi scris în felul următor:

$$\hat{Y} = 76.82 + 10.9 \cdot x_1 - 3.4 \cdot x_2 - 10 \cdot x_3 + 4.125 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.5)$$

Valabil pentru $-\alpha \leq x_i \leq +\alpha$; $\forall i = 1, 2, 3$, $\alpha = 1$.

În termeni de variabile actuale, modelarea suprafeței de răspuns (MSR) este:

$$t_b = 109.4 + 137.1 \cdot V \cdot M_V^{-1} - 1262 \cdot D \cdot L^{-1} - 1.531 \cdot R + 16.5 \cdot D \cdot L^{-1} \cdot R \quad (5.6)$$

Valabil pentru $0.477 \leq V \cdot M_V^{-1} \leq 0.636$ [s]; $0.05 \leq D \cdot L^{-1} \leq 0.075$ [-] și $40 \leq R \leq 80$ [%]

În particular, semnificația modelului obținut a fost testată cu ajutorul testului ANOVA. Tabelul 5.4 prezintă rezultatele obținute.

Tabel 5.4. Analiza varianței (ANOVA) pentru modelarea suprafeței de răspuns

Sursa de variație	Grad de libertate	Suma pătratelor	Varianța	F-calculat	Valoarea p
Regresia	4	2440	610	106.6 ^a	<0.0001
Reziduală	12	68.65	5.72		
Eroarea modelului	10	50.65	5.06	0.56 ^b	0.781
Eroarea repetărilor	2	18	9		
Total corectat	16	2508			

* $R^2 = 0.973$; $R^2_{adj} = 0.963$.

^a F-raport (regresie/rezidual); $F_{(0.05, 4, 12)} = 2.48$;

^b F-raport (eroarea modelului); $F_{(0.05, 10, 2)} = 9.31$.

Testul F evidențiază faptul că regresia modelării suprafeței de răspuns este importantă din punct de vedere statistic la un nivel de încredere de 95%. Conform analizei varianței, valoarea F a modelului (regresiei) ($F_{model}=106.6$) a fost mult mai mare decât valoarea F tabelată cu unele numere ale gradelor de libertate ale celor două surse de varianță ($F_{(0.05, 8, 5)}=2.48$), indicând faptul că diferențele sunt semnificativ de mari.

Valoarea p pentru eroarea modelului a fost 0.781, arătând faptul că probabilitatea erorii pentru modelul erorii a fost mai mare decât 0.05 și modelul reprezintă de fapt relația actuală a parametrilor în domeniul se lectat. Acest lucru este evident deoarece valorile observate și cele calculate ale răspunsului sunt foarte apropiat (Fig.5.2.) indicând faptul că datele experimentale considerate sunt extrem de precise.

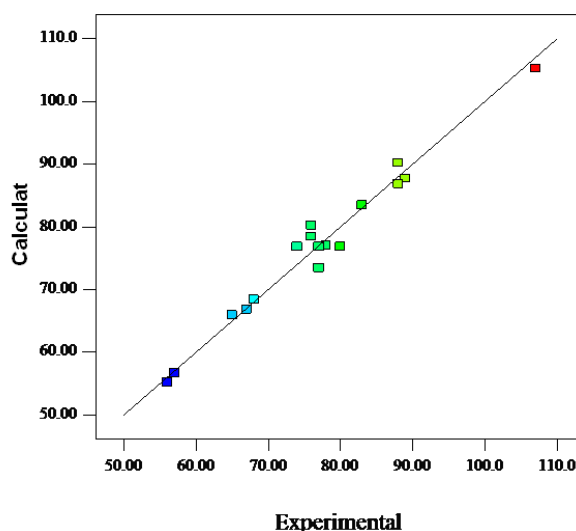


Fig. 5.2. Valorile experimentale și calculate ale răspunsului

Răspunsurile suprafețelor au fost reprezentate grafic folosind softul Design-Expert pentru a evidenția efectele factorilor uscării gazelor asupra parametrilor importanți și interacțiunile acestora. Așa cum este reprezentat în Fig.5.3., aceste grafice sunt utile pentru a sublinia efectele interacțiunii factorilor semnificativi asupra răspunsurilor. Ele indică efectele a doi factori asupra unui răspuns. În toate figurile prezentate, celălalt factor a fost menținut la un nivel inferior.

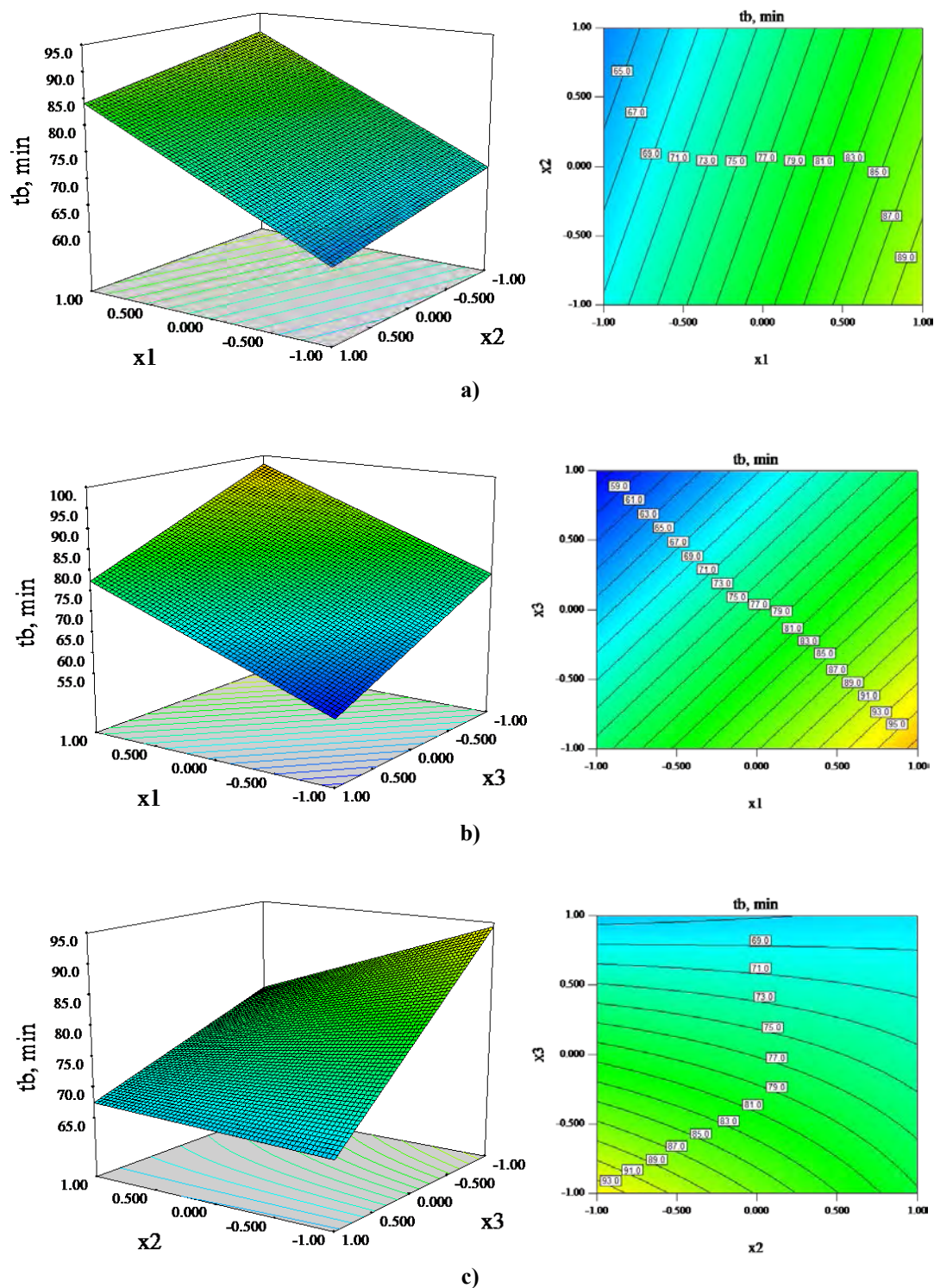


Fig. 5.3. Răspunsul suprafeței și liniile de contur în funcție de (a) x_1 și x_2 , $x_3=0$; (b) x_1 și x_3 , $x_2=0$; (c) x_2 și x_3 , $x_1=0$

Pentru a valida modelul propus, s-a realizat validarea experimentelor. În acest scop, au fost considerate valori experimentale, altele decât cele incluse în FCCD.

Valorile experimentale se situează în intervalul de încredere al valorilor calculate în baza modelului propus (Tabel 5.5).

Tabel 5.5. Validarea modelului (95% interval de încredere)

Nr.crt.	Variabile de intrare			Răspuns			
	x_1	x_2	x_3	t_b , min			
				Valoare calculată	Interval de încredere		Valoare experimentală
					Limită joasă	Limită ridicată	
1	-0.33	0	-1	63.15	61.02	65.32	65
2	0	-1	0.5	73.46	71.04	75.87	72
3	1	0.5	0	86.02	83.79	88.26	87

Softul Design-Expert permite optimizarea funcției obiectiv în regiunea experimentală considerată. Admițând drept criteriu de optimizare $x_3=1$, condițiile optime se găsesc la limita regiunii experimentale: $\vec{x}^* = \{1 \ 1 \ 1\}^T$, când valoarea presupusă a răspunsului este 78.45 min. Această valoare se află în concordanță bună cu cea experimentală de 81 min la timpul de staționare de 0.636 s, raportul diametrului coloanei și lungimii coloanei de 0.075 și umiditatea relativă inițială de 80%.

6. Determinarea experimentală a coeficienților de transfer de masă la uscarea gazelor prin adsorbție

6.3. Metodica de calcul

Pe baza datelor obținute pentru viteza de adsorbție (în Capitolul IV) și a relațiilor (6.15-6.17) s-a determinat coeficientul de transfer de masă volumic ($\overline{K_v}$). Coeficientul de transfer de masă caracterizează intensitatea procesului de uscare a gazelor și rezistența la transfer.

Valorile medii ale coeficienților de transfer de masă s-au determinat după următorul algoritm:

$$\overline{X}_i = \frac{X_0 + X_f}{2} \quad (6.15)$$

unde $\overline{X}_i, X_0, X_f$ reprezintă concentrația apei în faza solidă, valoarea medie, în momentul inițial și respectiv, în momentul final, kg/kg

C^* a fost determinată din izotermele de echilibru, în kg/m³

Forța motrice la transferul de masă s-a calculat cu ecuația:

$$\overline{\Delta C_m} = \frac{C_0 + C_f}{2} - C^* \quad (6.16)$$

unde C_0, C_f reprezintă concentrația vaporilor de apă din faza gazoasă, la intrare, respectiv, ieșire din stratul de adsorbant, kg/m³

$$\overline{v_a} = \frac{v_{ai} + v_{af}}{2} \quad (6.17)$$

$\overline{v_a}, v_{ai}, v_{af}$ reprezintă viteza de adsorbție medie, în momentul inițial și respectiv final, în kg/m³.s

$$\overline{K_v} = \frac{\overline{v_a}}{\Delta C_m} \quad (6.18)$$

$\overline{K_v}$ reprezintă coeficientul mediu de transfer de masă, s⁻¹

6.4. Rezultate experimentale

Tabelele 6.1.-6.4 prezintă valorile medii obținute pentru coeficientul de transfer de masă la uscarea aerului prin adsorbție pe materialele compozite MCA1 și MCC1.

Tabel 6.2. Coeficientul mediu de transfer de masă în funcție de v_{aer}

Nr.crt	Material	Debit, m ³ /s	T, °C	u, %	H, m	v_{aer} , m/s	$\overline{K_v}$, s ⁻¹
1.	MCA1	0,00061	27	60	0,125	0,60068	2,0575
	MCA1	0,000167	27	60	0,125	0,16382	1,57
2.	MCA1	0,000167	27	85	0,25	0,16382	1,0506
	MCA1	0,00061	27	85	0,25	0,60068	2,7953
3.	MCA1	0,00061	27	40	0,25	0,60068	2,18
	MCA1	0,000167	27	40	0,25	0,16382	1,6972
4.	MCA1	0,00061	27	40	0,185	0,60068	2,367
	MCA1	0,000167	27	40	0,185	0,16382	1,0664
5.	MCA1	0,00061	27	85	0,185	0,60068	2,863
	MCA1	0,000167	27	85	0,185	0,16382	1,6089

După cum se poate constata, odată cu mărirea de bitului de aer (vitezei aerului), la aceleași valori ale temperaturii și umidității relative a aerului și aceeași valoare a înălțimii stratului fix de material, coeficientul mediu de transfer crește.

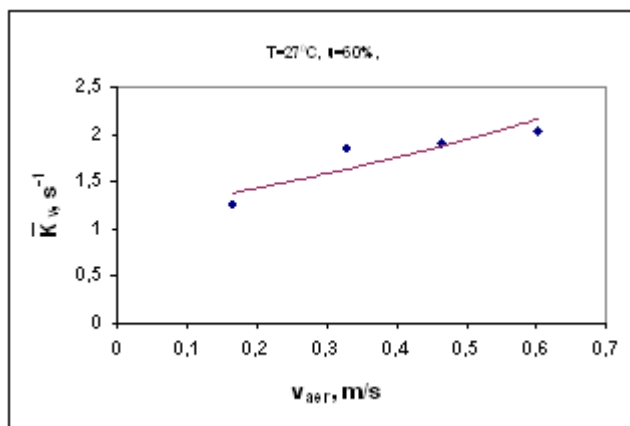


Fig. 6.1. Variația coeficientul mediu de transfer de masă în funcție de viteza aerului pentru MCA1 la T=27°C, u=60%, H=0,25m

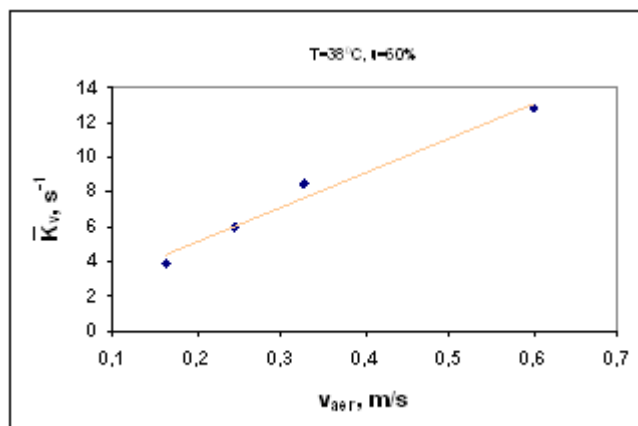


Fig. 6.2. Variația coeficientul mediu de transfer de masă în funcție de viteza aerului pentru MCC1 la T=38°C, u=60%, H=0,25m

Umiditatea relativă a aerului influențează pozitiv coeficientul de transfer de masă. Mărind concentrația vaporilor de apă din aer la intrarea în coloană, va crește și concentrația la echilibru și coeficientul volumetric de transfer de masă.

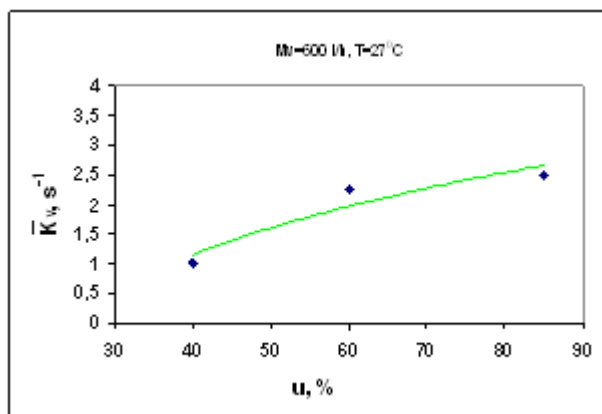


Fig. 6.3. Coeficientul mediu de transfer de masă în funcție de umiditatea relativă a aerului pentru MCA1 la $M_v=600$ l/h, $T=27^\circ\text{C}$, $H=0,25$ m

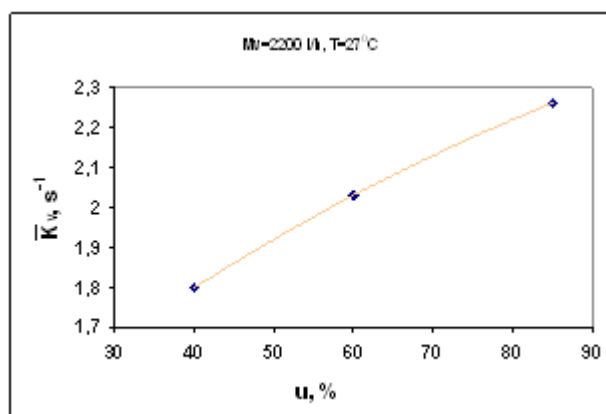


Fig. 6.4. Coeficientul mediu de transfer de masă în funcție de umiditatea relativă a aerului pentru MCA1 la $M_v=2200$ l/h, $T=27^\circ\text{C}$, $H=0,25$ m

7. Modelarea matematică a procesului de uscare a gazelor prin adsorbție

7.2. Modelul matematic propus

În cadrul acestui obiectiv s-a stabilit un model matematic pentru procesul de uscare a gazelor în strat fix de materiale compozite, model valabil pentru regimul neizoterm. Modelul matematic propus face parte din categoria modelelor unidimensionale eterogene.

Modelul pentru regim izoterm este inclus în modelul pentru regim neizoterm. Acesta din urmă este alcătuit din următoarele ecuații:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = 0 \quad (7.1)$$

$$\rho_s \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{K_v}{1 - \varepsilon} \cdot (C - C^*) \quad (7.2)$$

$$C^* = \mu \cdot X^n \quad (7.3)$$

$$\varepsilon \cdot \rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \cdot v \frac{\partial T}{\partial z} - \alpha a_s (1 - \varepsilon) (T_s - T) + K_T (T - T_m) = 0 \quad (7.4)$$

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \alpha a_s (T_s - T) - \rho_s (-\Delta H_a) \frac{\partial X}{\partial t} = 0 \quad (7.5)$$

Condițiile inițiale și la limită sunt:

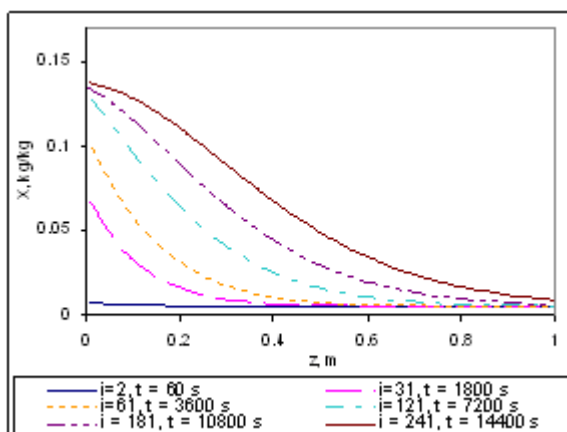
$$t > 0, z = 0, C = C_0, T = T_0, T_s = T_s^0;$$

$$t = 0, z > 0, C = C_0', X = X_0; T = T_m, T_s = T_s^0.$$

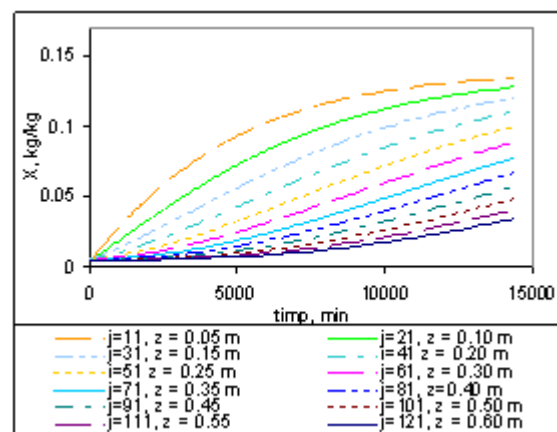
în care: C – concentrația adsorbitului în faza gazoasă, X – concentrația adsorbitului din faza solidă, ε - porozitatea stratului fix, v – viteza fictivă a gazului, K_v – coeficient de transfer de masă, K_T – coeficient global de transfer de căldură, ρ - densitatea gazului, ρ_s – densitatea solidului, μ, n – parametrii ecuației de echilibru, T – temperatura gazului, T_s – temperatura solidului, T_m – temperatura mediului exterior, C_p – căldura specifică a fazei gazoase, C_{ps} - căldura specifică a fazei solide, α - coeficient de transfer de căldură solid-gaz, a_s – suprafața specifică a solidului, ΔH_a – entalpie de adsorbție.

7.3. Soluționarea modelului matematic

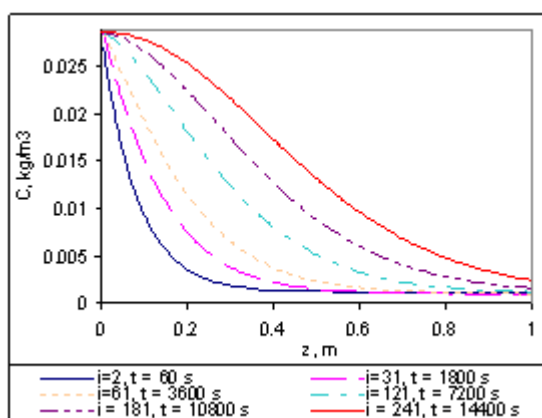
Modelul matematic pentru regim neizoterm propus a fost rezolvat prin metoda diferențelor finite luând pentru $n, \Delta t$ și Δz valorile: 1, 60 s și, respectiv, 0,05 m.



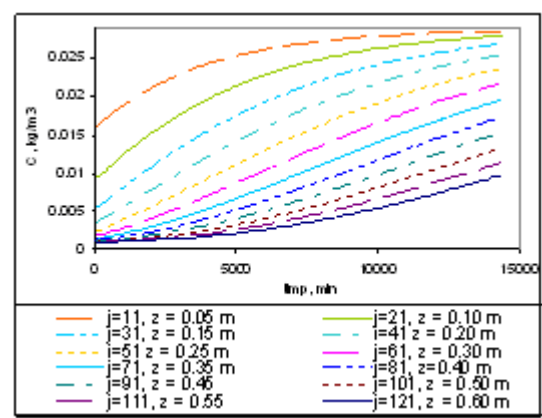
a)



b)



c)



d)

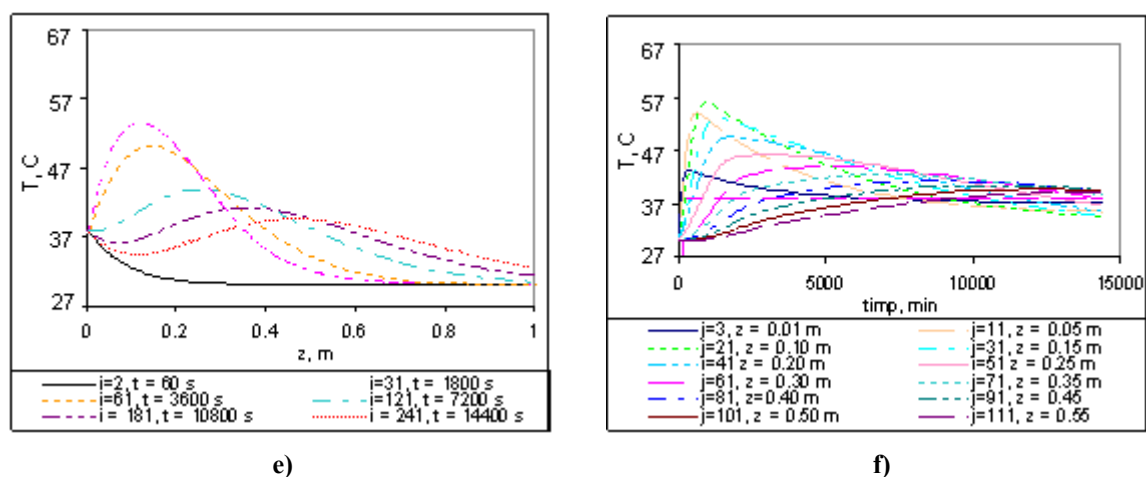
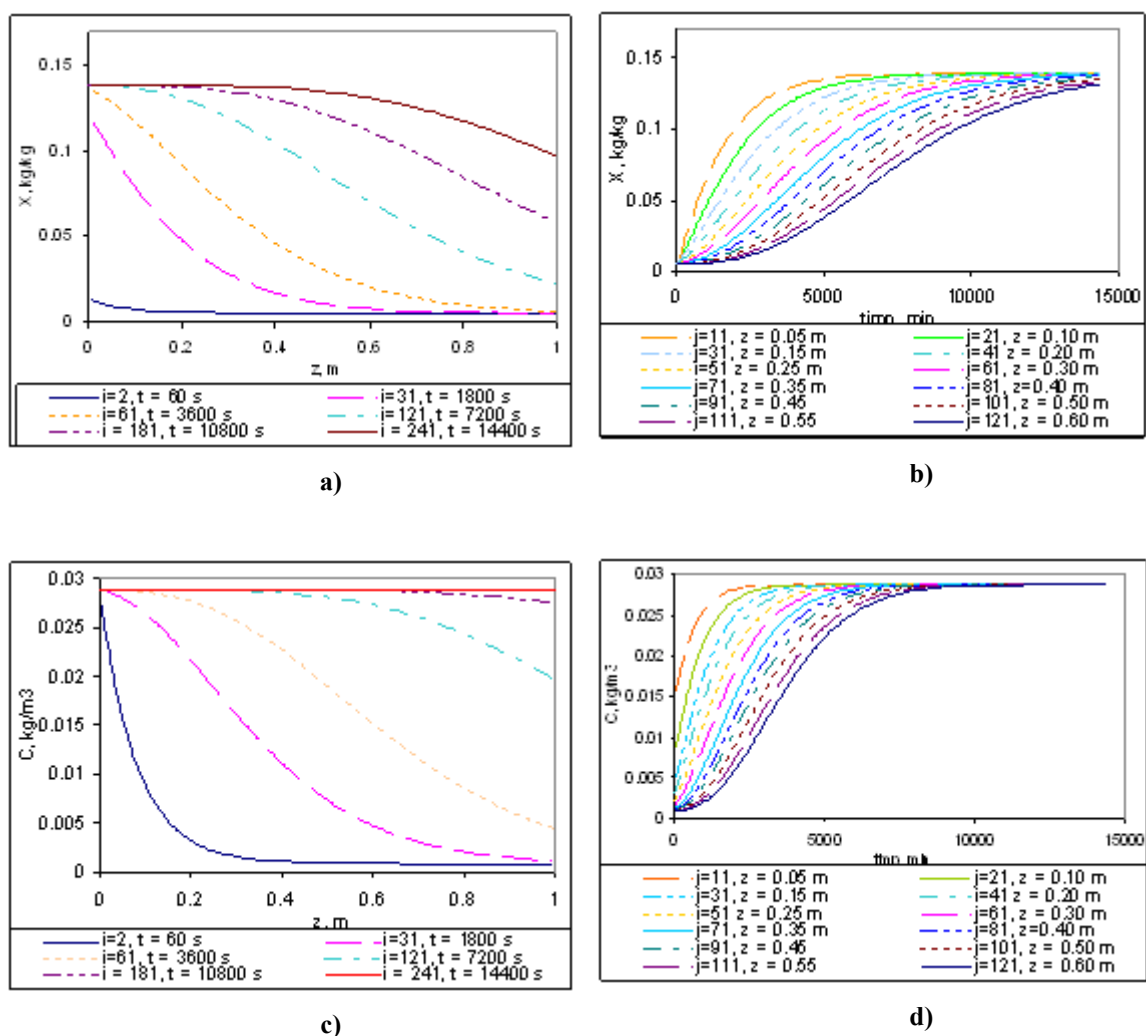


Fig. 7.1. Distribuția X, C și T în funcție de z și t, $Mv=0,3 \text{ m}^3/\text{h}$, 60%RH, $T_0=38^\circ\text{C}$, MCSS1

În Fig. 7.1–7.5 sunt reprezentate rezultatele obținute pentru uscarea aerului pe materialul MCSS1, MCC1, MCA1, la două valori ale debitului de aer, temperatura și umiditatea relativă a aerului la intrare fiind egale cu 38°C și, respectiv, 60%.



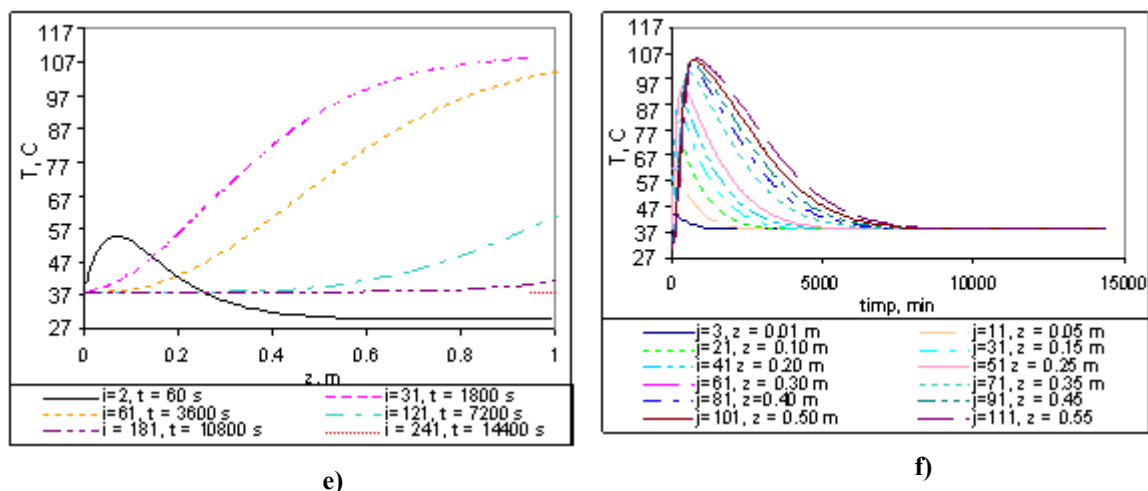


Fig. 7.4. Distribuția C, X și T în funcție de z și t, $M_v=1,2 \text{ m}^3/\text{h}$, 60%RH, $T_0=38^\circ\text{C}$, MCC1

Diagramele din Fig. 7.1.-7.5. relevă variația concentrației apei din faza solidă și gazoasă în funcție de timp și pe înălțimea stratului fix de material compozit MCSS1, MCC1, MCA1. La valori mici ale duratei se poate constata că pe înălțimea stratului fix există două zone: o zonă în prima porțiune a stratului, în care se desfășoară transferul de masă, și o zonă, în continuare, în care încă nu a avut loc transferul de masă. La durate mari și viteze mici ale aerului se pot pune în evidență trei zone pe înălțimea stratului fix și anume: o zonă în prima porțiune a stratului (la partea superioară), în care a avut loc transferul de masă, o zonă în care se desfășoară transferul de masă și o zonă în care nu a avut loc transferul de masă. În prima zonă stratul de material MCSS1 este saturat cu vapori de apă, iar concentrația apei este o concentrație de echilibru.

La durate mari și viteze mari ale aerului se constată existența a două zone în stratul fix de material adsorbant. În prima porțiune de strat există o zonă saturată urmată de o zonă în care se desfășoară transferul de masă.

7.4. Verificarea modelului matematic

7.4.1. Determinarea experimentală a distribuției temperaturii fazei gazoase și a concentrației apei în ambele faze

Pentru efectuarea determinării experimentale s-a utilizat instalația prezentată în Fig.4.10., Capitolul IV, care este echipată cu o altă coloană de adsorbție având diametrul de 0,036 m și înălțimea stratului de adsorbant de 0,4 m. Această coloană are o construcție specială fiind prevăzută cu mai multe racorduri pe generatoare pentru fixarea senzorilor de temperatură și a sondelor psihrometrelor care permit măsurarea temperaturii și a umidității relative (concentrației vaporilor de apă) a fazei gazoase la diferite înălțimi ale stratului de adsorbant (0.08, 0.16, 0.24, 0.32 și 0.4 m).

Coloana de adsorbție permite și determinarea experimentală a distribuției concentrației apei din faza solidă pe înălțimea stratului de adsorbant și în funcție de timp. În acest scop se

utilizează cutii cilindrice confecționate din tablă de oțel inox cu diametrul exterior egal cu diametrul interior al coloanei și având pe părțile frontale fixate site din oțel inox, înălțimea unei cutii fiind egală cu diametrul granulelor de adsorbant.

Cutiile având câte un strat monogranular de adsorbant se introduc în coloană la aceleași înălțimi ale stratului specificate anterior.

În experimentări s-au utilizat materiale compozite pe bază de silicagel (MCSS1) – granule sferice, cărbune activ (MCC1) – granule cilindrice și alumină (MCA1) – granule cilindrice.

S-a lucrat la presiunea atmosferică, la temperatura de 38°C utilizând ca fază gazoasă aer cu umiditatea de 60% la două valori ale debitului (1200 l/h și 2200 l/h).

Experimental s-au de terminat valorile temperaturii, concentrației vaporilor din faza gazoasă și a concentrației apei din faza solidă la mai multe valori ale duratei (10, 30, 60, 90, 120, 150 minute) și la diferite înălțimi ale stratului fix de adsorbant (0.08, 0.16, 0.24, 0.32 și 0.4 m).

O parte din rezultatele obținute sunt reprezentate grafic în Fig. 7.6-7.8.

În Fig. 7.6. și 7.7. sunt reprezentate și valorile calculate pentru T și C .

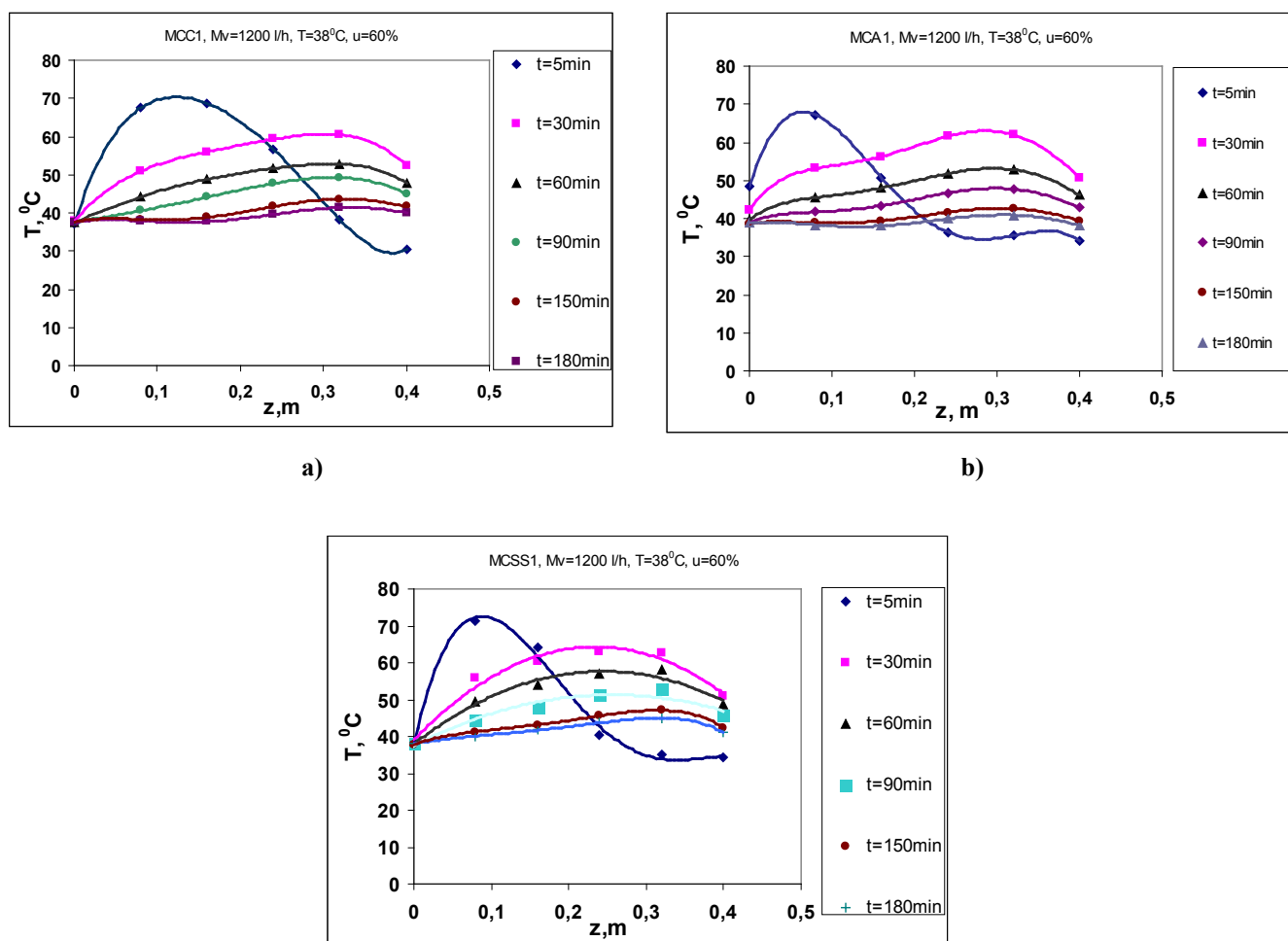


Fig. 7.6. Distribuția temperaturii fazei gazoase pe înălțimea stratului de adsorbant la $M_v = 1200 \text{ l/h}$, $T = 38^{\circ}\text{C}$, $u = 60\%$, pentru materialele compozite: a) MCC1, b) MCA1, c) MCSS1

Temperatura fazei gazoase crește pe înălțimea stratului fix și prezintă la o anumită valoare un maxim după care scade. La valori mici ale duratei punctul de maxim este situat la partea superioară a coloanei iar la creșterea duratei se deplasează către partea inferioară a coloanei cu strat fix.

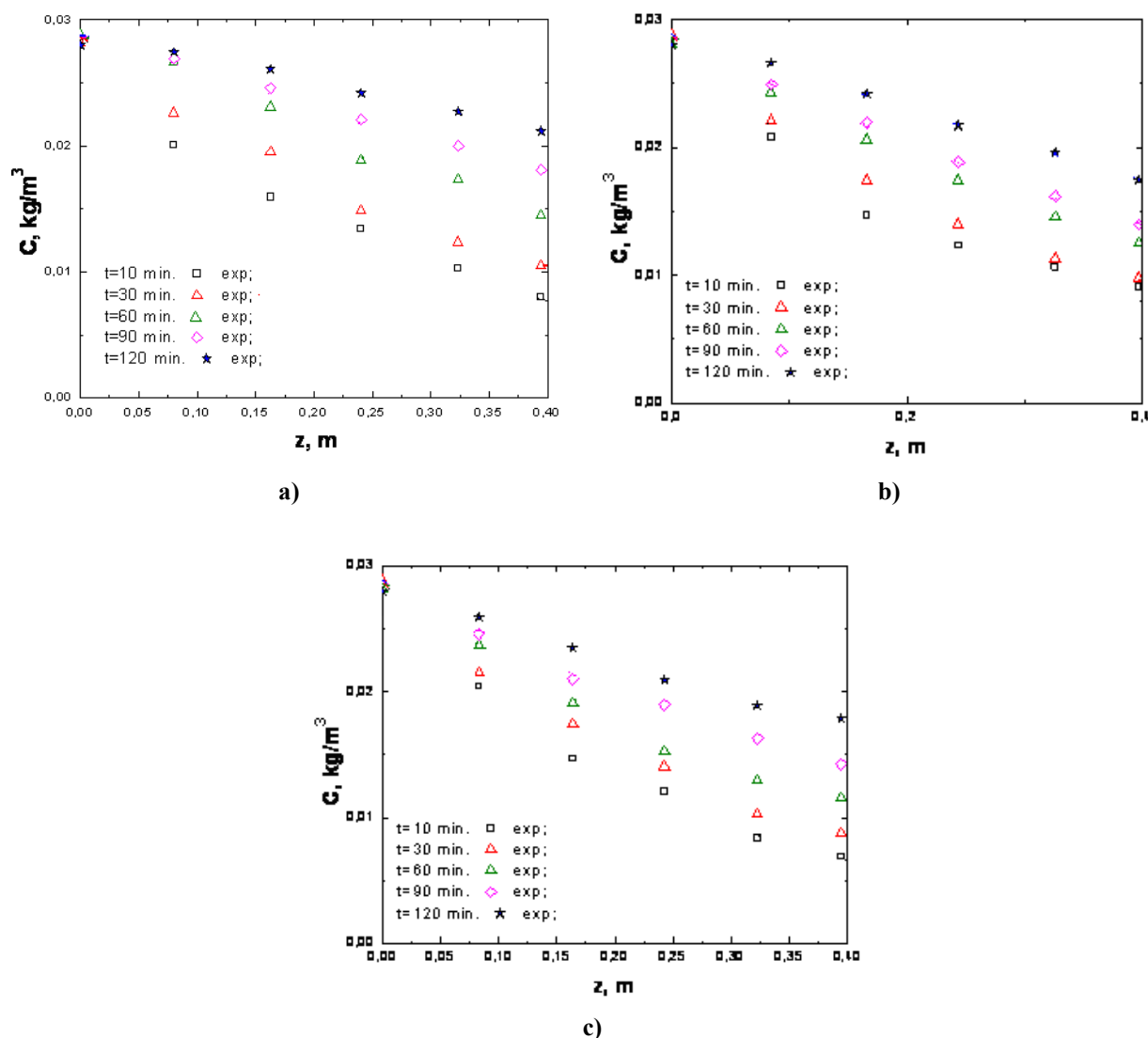


Fig. 7.7. Distribuția concentrației apei din aer pe înălțimea stratului de adsorbant la $M_v=1200 \text{ l/h}$, $T=38^\circ\text{C}$, $u=60\%$, pentru materialele compozite: b) MCSS1, c) MCC1, a) MCC1, $M_v=2200 \text{ l/h}$, $T=311\text{K}$, $u=60\%$

După cum se poate constata concentrația vaporilor de apă din faza gazoasă și concentrația apei din adsorbant scad pe înălțimea stratului fix. Cu mărirea duratei, variația concentrației C pe înălțime este din ce în ce mai mică.

La debite mari de gaze, în partea superioară a stratului această variație este nesemnificativă ceea ce pune în evidență existența unei zone de strat saturată a cărei înălțime crește continuu.

7.4.2. Analiza comparativă a datelor obținute experimental cu cele calculate pe baza modelului matematic

În figurile următoare sunt reprezentate distribuțiile fazei gazoase pe înălțimea stratului de adsorbant, rezultatele obținute experimental și cele prin calcul, cu ajutorul modelului matematic pentru regim neizoterm.

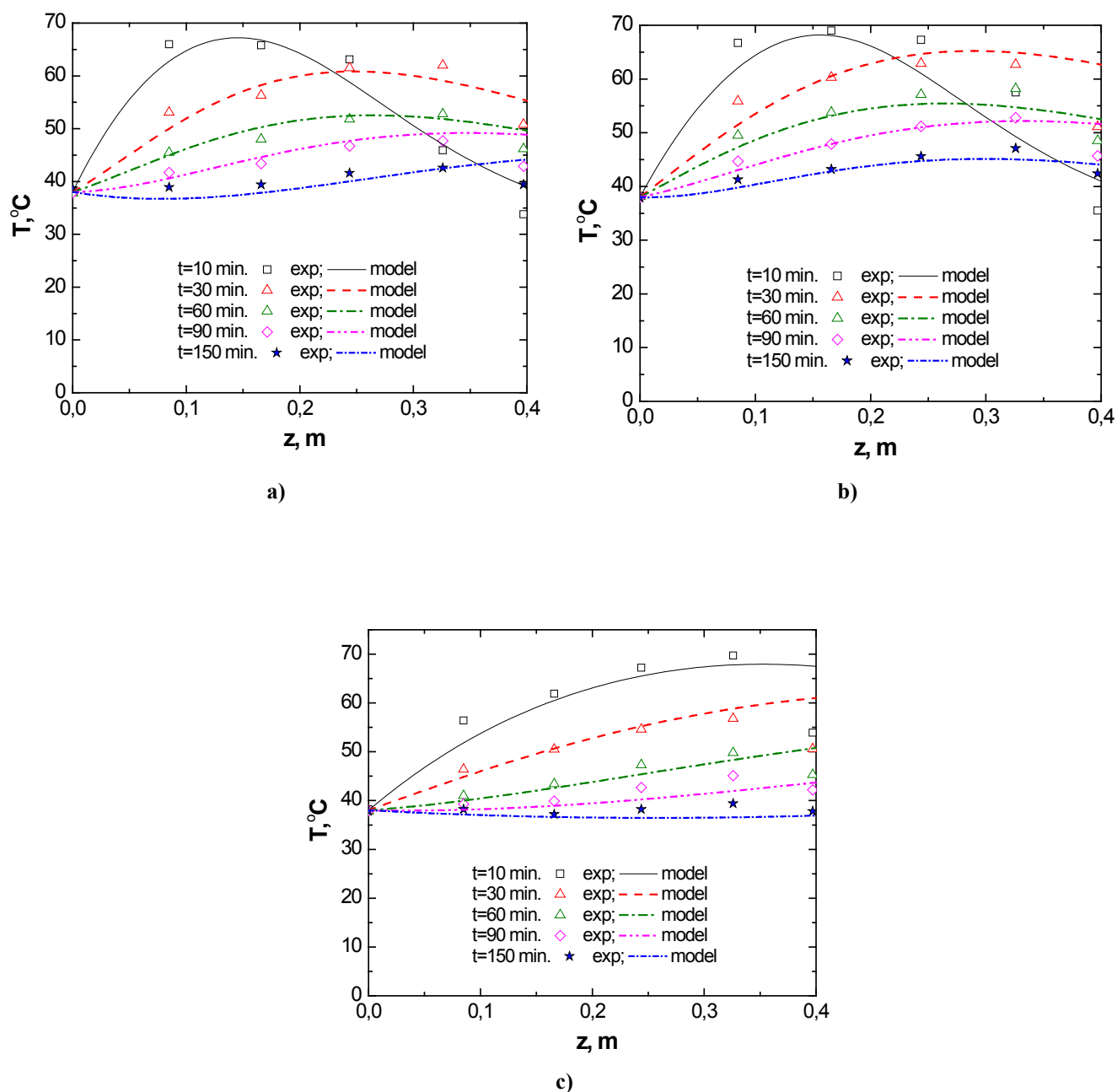
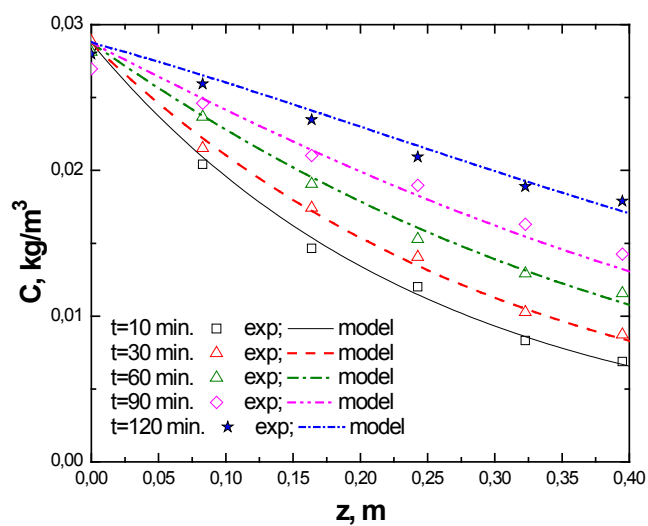
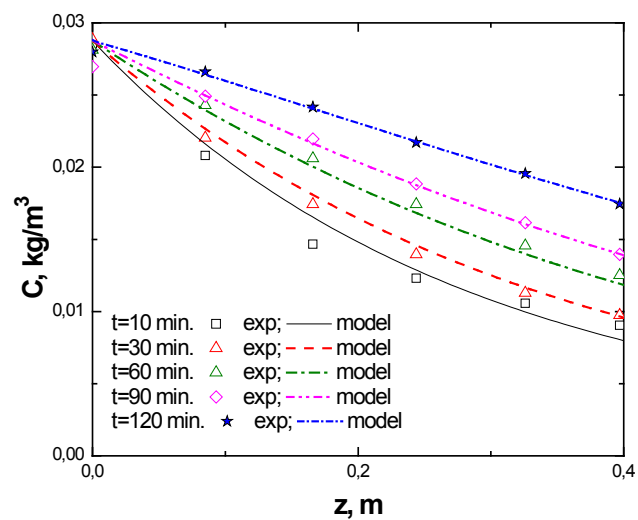


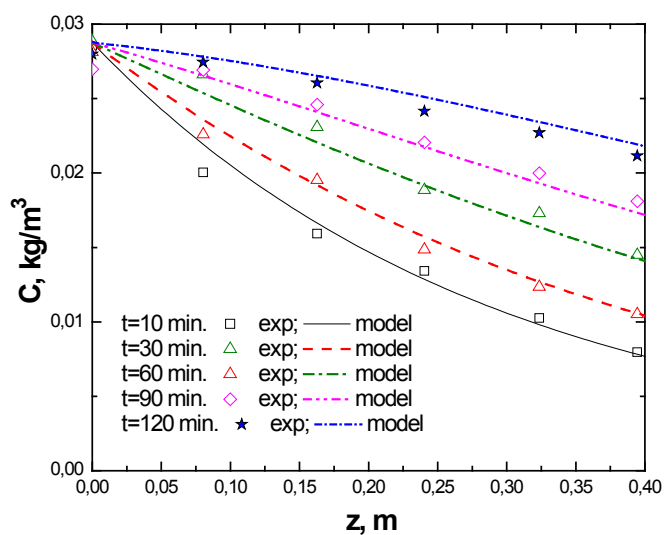
Fig. 7.9 Distribuția fazei gazoase pe înălțimea stratului de adsorbant la $M_v=1200 \text{ l/h}$, $T=38^\circ\text{C}$, $u=60\%$ pentru materialele compozite: a) MCA1, b) MCSS1, c) MCC1, $M_v=2200 \text{ l/h}$, $T=38^\circ\text{C}$, $u=60\%$



a)



b)



c)

Fig. 7.10. Distribuția concentrației apei din aer pe înălțimea stratului de adsorbant la $M_v=1200$ l/h, $T=38^\circ\text{C}$, $u=60\%$ pentru materialele compozite: a) MCSS1; b) MCC1; c) MCC1, $M_v=2200$ l/h, $T=38^\circ\text{C}$, $u=60\%$

Se poate constata că datele obținute prin calcul pe baza modelului matematic se află în bună concordanță cu cele experimentale. La durate mici, există discrepante între datele teoretice și experimentale. Datele experimentale verifică cu suficientă precizie modelul matematic la valori mari ale duratei.

Concluzii generale

Rezultatele cercetării cuprinse în această teză reprezintă contribuțiile proprii la studiul uscării gazelor prin adsorbție pe materiale compozite.

Pe baza studiului științific din partea I au fost stabilite următoarele obiective:

- Obținerea de materiale compozite pornind de la adsorbanții clasici alumina, cărbune activ, silicagel prin impregnarea acestora cu o sare higroscopică;
- Caracterizarea fizico-chimică a acestor noi materiale compozite;
- Determinarea izotermelor de echilibru la temperaturi 30, 40, 50°C precum și modelarea acestora cu ajutorul ecuațiilor Freundlich și Langmuir;
- Studiul cineticii procesului de uscare a vaporilor de apă prin adsorbție în strat fix granular de materiale compozite;
- Determinarea experimentală a coeficientului de transfer de masă la uscarea gazelor prin adsorbție pe materiale compozite;
- Modelarea matematică a procesului de uscare a gazelor prin adsorbție.

Partea a II-a a tezei a prezentat problemele principal abordate și rezultatele originale obținute. În ansamblu, observând rezultatele obținute putem afirma că obiectivele au fost îndeplinite cu succes. Prelucrarea și interpretarea rezultatelor experimentale prezentate în cea de-a doua parte a tezei, a evidențiat următoarele lucruri:

- Contribuții proprii aduse în domeniul „adsorbanților selectivi pentru apă” prin impregnarea sării higroscopice CaCl_2 în matricea poroasă a adsorbanților uzuali: alumina, cărbune activ, silicagel pentru obținerea de materiale compozite;
- Caracterizarea fizico-chimică a acestor materiale a fost realizată cu ajutorul unui spectru larg de analize complexe;
- Cu ajutorul analizei elementale cu raze X (XRF) s-au determinat valorile concentrațiilor elementelor componente;
- Analiza termogravimetrică (TG) a indicat faptul că materialele utilizate sunt stabile din punct de vedere termic, iar temperatura lor de regenerare este de 200°C;
- Difrakția de raze X (XRD) a arătat că adsorbanții uzuali alumina, cărbunele activ și silicagelul sunt substanțe amorfe, iar compozitele lor indică peak-uri cristaline în domeniul specific 2θ (25 și 45°C) pentru cărbune;
- Microscopia electronică de baleiaj (SEM) a evidențiat o structură tipică de cărbune microporos pentru cărbunele activ și compozitele sale, iar celelalte materiale (alumina, și silicagelul, respectiv compozitele sale) au prezentat o suprafață omogenă. S-a observat că impregnarea soluției de CaCl_2 s-a realizat cu succes cu ajutorul EDS care a identificat ionii soluției în toată structura probei;
- Desorbția termică programată (TPD) a indicat prezența centrilor activi de adsorbție pe aceste materiale compozite cu matrice poroasă;

- Adsorbția și desorbția fizică a azotului (BET) a indicat izoterme de tipul I specifice materialelor microporoase pentru cărbune și compozitele sale, izoterme de tipul IV cu histerezis H2 pentru alumina și compozitul său, specifice materialelor mezoporoase, iar pentru silicagel și materialul său compozit, izotermele au fost de tipul compus I+IV;
- Aplicând metoda lui Barret, Joyner și Halenda s-au determinat mărimea medie a porilor acestor materiale;
- Cu ajutorul porozimetriei cu Hg s-au determinat porozitățile fiecărui adsorbant;
- Determinarea izotermelor de echilibru ale vaporilor de apă pe materialele compozite MCA1 și MCC1 la cele trei temperaturi 30, 40 și 50°C, a dus la concluzia că echilibrul de adsorbție este influențat semnificativ de temperatură, concentrația clorurii de calciu și de concentrația vaporilor de apă din aer;
- Modelarea cu ajutorul ecuațiilor de echilibru Freundlich și Langmuir a datelor experimentale pentru determinarea izotermelor vaporilor de apă a evidențiat buna corelație între datele teoretice și experimentale;
- În cadrul cineticii procesului de uscare a gazelor prin adsorbție în strat fix granular de material compozit s-au utilizat două materiale MCA1 și MCC1 obținute prin impregnarea granulelor cilindrice de alumina (3,2 mm în diametru și în lungime), respectiv cărbune activ (3,15 mm în diametru și 3,5 mm în lungime) cu o soluție de 15% CaCl₂ ;
- Parametrii geometrici ai stratului fix de adsorbant au fost $D=3,6 \cdot 10^{-2}$ m și $H=0,125; 0,18; 0,25$ m, iar regimul dinamic;
- Pentru realizarea experimentelor s-a utilizat aer la presiune atmosferică, având diferite valori ale debitului: 0,6; 0,9; 1,2; 1,5; 1,7; 2,2 m³/h, la două valori ale temperaturii: 27 și 38°C, și trei valori ale umidității relative: 40, 60 și 85%;
- S-au determinat experimental variațiile în timp: ale concentrației apei din faza solidă, ale concentrației vaporilor de apă din faza gazoasă, a temperaturii fazei gazoase și a vitezei de adsorbție la ieșirea din stratul de adsorbant;
- S-au stabilit influențele temperaturii, a debitului și a umidității relative a aerului asupra vitezei de adsorbție, asupra temperaturii fazei gazoase, asupra concentrației vaporilor de apă din faza solidă și asupra concentrației vaporilor de apă din faza gazoasă;
- S-a constatat că valorile pentru concentrația vaporilor de apă din adsorbant cresc în timp cu creșterea debitului, a umidității și a temperaturii și scad însă cu creșterea înălțimii stratului fix;
- Concentrația vaporilor de apă din faza gazoasă crește cu cât debitul și umiditatea sunt mai mari, iar viteza de adsorbție scade în timp la valori mari ale duratei indiferent de valorile umidității relative, a temperaturii sau a debitului de aer;
- Temperatura fazei gazoase scade de asemenea în timp, datorită existenței a două procese ce se desfășoară concomitent: cel de degajare de căldură și cel de transfer de căldură;
- S-a observat că rezistența procesului este concentrată în faza gazoasă, la valori mici ale vitezei aerului. La valori mari ale vitezei aerului, rezistența procesului este concentrată în porii materialului adsorbant;

- Datele experimentale au arătat faptul că materialul compozit pe bază de cărbune activ impregnat cu o soluție de 15% soluție CaCl_2 (MCC1) are o capacitate de adsorbție mai mare decât materialul pe bază de alumină impregnată cu aceeași concentrație de CaCl_2 (MCA1);
- Datele din literatură se află într-o bună concordanță cu cele determinate experimental;
- Modelarea suprafeței de răspuns și optimizarea procesului de uscare a gazelor în strat fix de granule de alumină impregnată s-a realizat folosind o matrice central compozițională;
- Utilizarea proiectării experimentale permite modelarea matematică a unui domeniu experimental destul de larg pentru adsorbția gazelor în strat fix de granule de alumină impregnată;
- Valorile experimentale și cele prezise sunt foarte apropiate, ceea ce reflectă corectitudinea și aplicabilitatea metodologiei suprafeței de răspuns. În acest caz, valoarea coeficientului de determinare ($R^2 = 0.973$) indică faptul că varianțele totale sunt aproape neglijabile și nu au fost explicate în model;
- Modelul matematic sugerat a fost validat folosind valori experimentale noi ale răspunsului, altele decât cele implicate în FCCD. În final, s-a realizat optimizarea funcției obiectiv;
- Coeficienții de transfer de masă au fost determinați pentru cele două materiale utilizate și la cinetica procesului: MCA1 și MCC1. Ei s-au determinat pe baza izotermelor de echilibru și a vitezei de adsorbție;
- S-a observat că mărirea vitezei de adsorbție, a umidității relative a aerului și a înălțimii stratului fix de adsorbant influențează pozitiv valorile medii ale coeficienților de transfer de masă. Creșterea temperaturii fazei gazoase va duce însă la scăderea valorilor coeficienților medii;
- S-a stabilit un model matematic pe ntru regimul neizoterm, precum și soluționarea acestuia prin metoda diferențelor finite;
- Datele obținute prin calcul pe baza modelului matematic rezolvat prin metoda diferențelor finite se află în bună concordanță cu cele experimentale. La durate mici, există discrepanțe între datele teoretice și experimentale. Datele experimentale verifică cu suficientă precizie modelul matematic la valori mari ale duratei

NOTAȚII

C – concentrația vaporilor de apă din faza gazoasă, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

C^* – concentrația vaporilor de apă din faza gazoasă la echilibru, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

C_0, C_f – concentrația vaporilor de apă din faza gazoasă la intrarea, respectiv ieșirea din stratul de adsorbant, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

$\overline{\Delta C_m}$ -forța motrice medie la transferul de masă

t – timp, s

T, T_0, T_f – temperatura fazei gazoase la intrarea și, respectiv, ieșirea din stratul de adsorbant, $^{\circ}\text{C}$
 ϕ – umiditatea relativă a aerului, %
 ρ – densitatea aerului umed, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
 p_s – presiunea de vapori la saturație, mm Hg
 v_{aer} – viteza fazei gazoase (aerului), $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
 $v_a, v_{ai}, v_{af}, \overline{v_a}$ – viteza de adsorbție a vaporilor de apă, flux de vapori de apă raportat la unitatea de volum de adsorbant, în momentul inițial, în momentul final, valoarea medie, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
 $X, X_0, X_f, \overline{X_i}$ – concentrația apei din adsorbant, exprimată ca raportul masic, în momentul inițial, respectiv final, valoarea medie, $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$
 Δm – variația masei stratului de adsorbant, kg
 ε – porozitatea stratului fix de adsorbant
 V_{ST} – volumul stratului fix de adsorbant, m^3
 M_s – masa de adsorbant absolut uscat, kg
 M_v – debitul volumetric de aer, $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
 K_v – coeficient de transfer de masă, s^{-1}
 $\overline{K_v}$ – coeficient mediu de transfer de masă volumic, s^{-1}
 K_T – coeficient global de transfer de căldură,
 ρ_s – densitatea solidului, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
 K, μ, n, k_1, k_2 – parametrii ecuației de echilibru Freundlich, respectiv Langmuir
 T – temperatura gazului, $^{\circ}\text{C}$
 T_s – temperatura solidului, $^{\circ}\text{C}$
 T_m – temperatura mediului exterior, $^{\circ}\text{C}$
 C_p – căldura specifică a fazei gazoase, $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{grd}$
 C_{ps} – căldura specifică a fazei solide, $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{grd}$
 α – coeficient de transfer de căldură solid-gaz, $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{grd}$
 a_s – suprafața specifică a solidului, m^2/g
 ΔH_a – entalpia de adsorbție, J/kg

Bibliografie selectivă

3. Agarwal, S., Verma, N., Mehta, D., (2005), Analytical Boltzmann model for adsorption breakthrough, *Heat Mass Transfer*, **41**, 843-854
10. Aristov, Y.I., Glaznev I.S. Freni, A., Restuccia, G., (2006), Kinetics of water sorption on SWS-1L (calcium chloride confined to mesoporous silica gel): Influence of grain size and temperature, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 1453-1458
12. Aristov, Y.I., Gordeeva, L.G., Pankratiev, Y.D., Plyasova, L.M., Bikova, A.V., Freni, A., Restuccia, G., (2007), Sorption equilibrium of methanol on new composite sorbents “CaCl₂/silica gel”, *Adsorpt. Sci. Technol.*, **13**, 121-127

18. Awad, M.M., Ramzi, A., Hamed, A.M., Bekheit, M.M., (2008), Theoretical and experimental investigation on the radial flow desiccant dehumidification bed, *Appl. Therm. Eng.*, **28**, 75-85
25. Bedia, J., Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., (2007), Water vapor adsorption on lignin-based activated carbons, *J.Chem.Technol.Biotechnol.*, **82**, 548-557
36. Campo, M.C., Lagorsse, S., Magalhaes, F.D., Mendes, A., (2010), Comparative study between a CMS membrane and a CMS adsorbent: Part II. Water vapor adsorption and surface chemistry, *J. Membr. Sci.*, **346**, 26-36
66. Delgado, Jose A., Uguina, M. A., Sotelo, J.L. Ruiz, B., (2006), Fixed-bed adsorption of carbon dioxide-helium, nitrogen-helium and carbon dioxide-nitrogen mixtures onto silicalite pellets, *Sep. Purif. Technol.*, **46**, 91-100
67. Delgado, J., Uguina, M.A., Sotelo, J.L., Ruiz, B., (2006), Modeling of the fluid fixed-bed adsorption of methane/nitrogen mixtures on silicalite pellets, *Sep. Purif. Technol.*, **50**, 192-203
68. Delgado, J.A., Sotelo, J.L., Gomez, J.M., Gomez, P., (2007), Estimation of adsorption parameters from temperature-programmed desorption thermograms application to the adsorption of carbon dioxide onto alumina, *Adsorpt. Sci.Technol.*, **25**, 113-127
84. Fletcher, A.J., Uygun, Y., Thomas, K.M., (2007), Role of surface functional groups in the adsorption kinetics of water vapor on microporous activated carbons, *J.Phys.Chem.*, **111**, 8349-8359
99. Gordeeva, L.G., Freni, A., Restuccia, G., Aristov, Yu.I., (2007), Influence of characteristics of methanol sorbents "salts in mesoporous silica" on the performance of adsorptive air conditioning cycle, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2747-2752
193. Petrescu, S., **Spiridon, M.**, Secula, M.S., (2008), Experimental study of local mass transfer at gas separation by adsorption, *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului*, Iași, 19-21 Noiembrie 2008
194. Petrescu, S., Secula, M.S., **Spiridon, M.**, Solomon, I., (2009), Studiul separării gazelor prin adsorbție, *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului*, Iași, 18-20 Noiembrie 2009
195. Petrescu, S., Secula, M.S., Solomon, I., **Spiridon, M.**, (2010), Modelling of Gas Separation by Adsorption in Fixed Bed, *International Conference in Chemistry and Chemical Engineering*, 27-29 Mai 2010
196. Petrescu, S., Secula, M.S., **Spiridon, M.**, Solomon, I., (2010), Study of gas separation process by dynamic adsorption in fixed bed, *Scientific Study&Research, Chemistry & Chemical Engineering Biotechnology, Food Industry*, **11**, 329-340
197. Petrescu, S., **Spiridon, M.**, Solomon, I., Secula, M.S., (2010), *Utilaj pentru uscare a gazelor*, Brevet de invenție, Nr.înregistrare OSIM București a.2010012227/29.11.2010
239. Solomon, I., Spiridon, M., Secula, M.S., Petrescu, S., (2011), Study of gas drying by adsorption on composite materials, *The Eighth International Congress in Materials Science and Engineering*, Iași, România, 26-29 Mai 2011

240. **Spiridon, M.**, Secula, M.S., Baciuc, C., Petrescu, S., (2009), An Experimental Study of Air Drying by Adsorption on Composite Materials with Porous Matrix, *The Seventh International Congress in Materials Science and Engineering*, Iași, România, 28-31 Mai 2009
241. **Spiridon, M.**, Solomon, I., Mămăligă, I., Petrescu, S., (2009), Cinetica transferului de masă la uscarea aerului prin adsorbție pe materiale compozite, *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului*, Iași, 18-20 Noiembrie 2009
242. **Spiridon, M.**, Solomon, I., Petrescu, S., (2010), Mass Transfer Kinetics at Gas drying by Adsorption on Al₂O₃ Catalyst Support Impregnated with CaCl₂, *International Conference in Chemistry and Chemical Engineering*, Timisoara, 27-29 Mai 2010
243. **Spiridon, M.**, Secula, M.S., Petrescu, S., (2010), Wet air drying by adsorption on active carbon impregnated with calcium chloride, *Rev.Roum.Chim.*, **55**, 289-298
244. **Spiridon, M.**, Solomon, I., Petrescu, S., (2010), Studiul cineticii uscării gazelor prin adsorbție pe alumina impregnată cu CaCl₂, *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului*, Iași, 17-19 Noiembrie 2010
275. Wang, L.W., Wang, R.Z., Oliveira, R.G., (2009), A review on adsorption working pairs for refrigeration, *Renewable Sustainable Energy Rev*, **13**, 518-534
286. Zhang, X.J., Qiu, L.M., (2007), Moisture transport and adsorption on silica gel-calcium chloride composite adsorbents, *Energy Convers. Manage.*, **48**, 320-326
291. ***www.micrometrics.com
292. ***www.thermofinnigan.com
293. Técnicas de caracterización de catalizadores- curs- María Dolores Romero Díaz și Araceli Rodríguez Rodríguez
294. DESIGN-EXPERT 7.1.5, Stat-Ease, Inc., 2021 East Hennepin Ave., Minneapolis, MN 55413, USA. Available from www.statease.com
295. Proiect de cercetare P N I I I DEI, nr .63/2007, *Cercetări privind uscarea gazelor prin adsorbție pe materiale compozite cu matrice poroasă*, Director de proiect : Prof.dr.ing. Stelian Petrescu

Activitatea științifică:

Rezultatele cercetărilor proprii din cadrul tezei de doctorat s-au concretizat în elaborarea a **5 lucrări publicate** în reviste de specialitate, din care **3 publicate în reviste științifice cotate ISI**, **2 lucrări publicate în reviste cotate BDI**, numeroase participări la sesiuni științifice naționale și internaționale.

Lucrări publicate

A. Reviste cotate ISI

1. **M. Spiridon**, M.S. Secula, S. Petrescu, *Wet air drying by adsorption on active carbon impregnated with calcium chloride*, Rev. Roum. Chim., 2010, 55(6), 289-298
2. M.S. Secula, **M. Spiridon**, I. Solomon, S. Petrescu, *Response surface modeling of water vapor adsorption in fixed bed of impregnated alumina grains* Revista de Chimie, 2011, 62 (12)
3. **M. Spiridon**, O.R. Haută, M.S. Secula, S. Petrescu, *Preparation and characterization of some porous composite materials for water vapour adsorption* Revista de Chimie, 2011, în curs de evaluare
4. M.S. Secula, B. Cagnon, **M. Spiridon**, R. Diaconescu, S. Petrescu, *Response surface modeling by CCD and multi-objective optimization by NBI algorithm of a gas separation process by dynamic adsorption in fixed bed*, în curs de evaluare

B. Reviste BDI, B⁺

2. S. Petrescu, M.S. Secula, **M. Spiridon**, I. Solomon, *Study of gas separation process by dynamic adsorption in fixed bed*, Studies and Scientific Research – Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnologies, Food Industry, 2010, 11(3), 329-340
1. **M. Spiridon**, I. Solomon, S. Petrescu, *Utilisation of composite materials for the study of gas drying by adsorption*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Tomul LVII (LXI), Fasc.3, Secția Chimie și Inginerie Chimică

Lucrări comunicate

A. La manifestări științifice internaționale

1. **M. Spiridon**, M.S. Secula, C. Băciu, S. Petrescu, *An Experimental Study of Air Drying by Adsorption on Composite Materials with Porous Matrix*, The Seventh International Congress in Materials Science and Engineering, Iași, 28-31 Mai 2009
2. **M. Spiridon**, I. Solomon, S. Petrescu, *Mass transfer kinetics at gas drying by adsorption on Al₂O₃ catalyst support impregnated with CaCl₂*, Conferința Internațională de Chimie și Inginerie Chimică, Timișoara, 27-29 Mai 2010

3. S. Petrescu, M.S. Secula, I. Solomon, **M. Spiridon**, *Modeling of gas separation by adsorption in fixed bed*, Conferința Internațională de Chimie și Inginerie Chimică, Timișoara, 27-29 Mai 2010

4. I. Solomon, **M. Spiridon**, M.S. Secula, S. Petrescu, *Study of gas drying by adsorption on composite materials*, The Eight International Congress in Materials Science and Engineering, Iași, 26-29 Mai 2011

5. O.R. Haută, **M. Spiridon**, I. Solomon, S. Petrescu, *New composite materials for water vapour adsorption: preparation and characterization*, 9th International Congress of Young Chemists „YoungChem 2011”, Cracovia, 12-16 Octombrie 2011

B. La manifestări științifice naționale

1. S. Petrescu, **M. Spiridon**, M.S. Secula, *Experimental study of local mass transfer at gas separation by adsorption*, Conferința Națională Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Materiale și procese inovative”, Ediția a V-a, Iași, 19-21 Noiembrie 2008

2. I. Mămăligă, **M. Spiridon**, S. Petrescu, *Coeficienți de difuzie efectivă în materiale poroase sferice*, Conferința Națională Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Noi frontiere în chimie și inginerie chimică”, Iași, 18-20 Noiembrie 2009

3. **M. Spiridon**, I. Solomon, I. Mămăligă, S. Petrescu, *Cinetica transferului de masă la uscarea aerului prin adsorbție pe materiale compozite*, Conferința Națională Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Noi frontiere în chimie și inginerie chimică”, Ediția a VI-a, Iași, 18-20 Noiembrie 2009

4. S. Petrescu, M.S. Secula, **M. Spiridon**, I. Solomon, *Studiul separării gazelor prin adsorbție*, Conferința Națională Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Noi frontiere în chimie și inginerie chimică”, Ediția a VI-a, Iași, 18-20 Noiembrie 2009

5. **M. Spiridon**, I. Solomon, S. Petrescu, *Studiul cineticii uscării gazelor prin adsorbție pe alumina impregnată cu CaCl_2* , Conferința Națională Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „90 de ani de la nașterea Academicianului Cristofor Simionescu”, Ediția a VII-a, Iași, 17-19 Noiembrie 2010

Workshop-uri:

1. Workshop B RAIN, "BURSE DOCTORALE - O INVESTIȚIE ÎN INTELIGENȚĂ", 28 noiembrie 2008, Iași

2. **Spiridon, M.**, Petrescu, S., Workshop pentru diseminarea și raportarea rezultatelor aferente anului I pentru proiectul "BURSE DOCTORALE - O INVESTIȚIE ÎN INTELIGENȚĂ", 28 August 2009, Iași

3. **Spiridon, M.**, Solomon, I., Secula, M.S., Petrescu, S., *Studiul cineticii uscării gazelor prin adsorbție pe alumina impregnată cu CaCl_2* , Sesiune de comunicări științifice pentru diseminarea rezultatelor obținute de doctoranzi în cadrul programului doctoral BRAIN-Secțiunea Inginerie Chimică și Ingineria Materialelor, 25 August 2010, Iași

4. Workshop de diseminare a rezultatelor proiectului strategic BRAIN-, „BURSE DOCTORALE- O INVESTIȚIE ÎN INTELIGENȚĂ” POSDRU/6/1.5./S/9, ID 6681, 30 Iunie 2011, Iași

Altele:

1. Modul training utilizare aparat TG DTA DSC +1600°C SETARAM INSTRUMENTATION K&P TECHNOLOGIES (4h), Ianuarie 2011, Universidad Complutense, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid, Spania

2. Participare la instruirea privind utilizarea aparatului Perkin Elmer TGA 6000 pentru analizele Tg și DTG susținut de Cesar Gómez, Ianuarie 2011, Universidad Complutense, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid, Spania

3. Participare la instruirea privind utilizarea aparatului Axios PANalytical pentru XRF susținut de Enrique Fraga, Ianuarie 2011, Universidad Complutense, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid, Spania

4. Participare la instruirea privind utilizarea aparatului Pascal 140 Series Thermo Finnigan și Pascal 440 Series Thermo Electron Corporation pentru analiza porozimetriei cu mercur în doi pași susținut de Cesar Gómez, Februarie 2011, Universidad Complutense, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid, Spania

5. Participare la instruirea privind utilizarea aparatului Micrometrics ASAP 2020 pentru analiza BET susținut de Enrique Gómez Noriega și Mariana Meștanța Mateos, Martie 2011, Universidad Complutense, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid, Spania

6. Participare la instruirea privind utilizarea aparatului pentru analiza TPD susținut de Pilar Gómez Jiménez, Martie 2011, Universidad Complutense, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid, Spania

7. Participare la instruirea privind utilizarea aparatului Difractometru Siemens D 5000 pentru analiza XRD susținut de Vicente Ismael Águeda Maté, Aprilie 2011, Universidad Complutense, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid, Spania

8. Participare la instruirea privind utilizarea aparatului Jeol 6330 Field Emission SEM pentru analiza SEM, susținut de Vicente Ismael Águeda Maté, Aprilie 2011, Universidad Complutense, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid, Spania

9. Stagiul de cercetare în cadrul proiectului BRAIN "BURSE DOCTORALE - O INVESTIȚIE ÎN INTELIGENȚĂ, 15 Ianuarie-15 Februarie 2011, Universidad Complutense, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Madrid, Spania

10. S. Petrescu, **M. Spiridon**, I. Solomon, M.S. Secula, Utilaj pentru uscarea gazelor, Brevet de invenție, Nr. înregistrare OSIM București, nr.a.201001227/29.11.2010

11. Membru în colectivul proiectului de cercetare PN II IDEI nr.63/2007 cu titlul „*Cercetări privind uscarea gazelor prin adsorbție pe materiale compozite cu matrice poroasă*”, Director proiect: Prof.dr.ing. Stelian Petrescu