





UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului



DECONTAMINATION OF FLUID FLUXES IN PNEUMATIC CONTACTORS

DECONTAMINAREA FLUXURILOR FLUIDE ÎN CONTACTOARE PNEUMATICE

- Rezumatul tezei de doctorat -

Conducători de doctorat: Prof.univ.dr.ing. Maria Gavrilescu Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, România Prof.univ.dr.ing. Anton Friedl Universitatea Tehnică din Viena, Austria

> Doctorand: ing. Petronela Despan (căs. Cozma)







Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului "Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)".

Proiectul "Burse Doctorale pentru Performanţa în Cercetare la Nivel European (EURODOC)", POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general "Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității și motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării".

Proiect finanțat în perioada 2009 - 2012.

Finanțare proiect: 18.943.804,97 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Partener: Universitatea "Babeş Bolyai" din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihaela-Luminiţa LUPU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI R E C T O R A T U L

Către

.....

Vă facem cunoscut că, în ziua de **20.09.2012** la ora **11ºº**, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"DECONTAMINATION OF FLUID FLUXES IN PNEUMATIC CONTACTORS"

("Decontaminarea Fluxurilor Fluide în Contactoare Pneumatice")

elaborată de doamna inginer **Petronela DESPAN (căsătorită Cozma)** în vederea conferirii titlului ştiințific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

1. Prof. Univ. Dr. Ing. Dan Caşcaval, presedinte Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iasi 2. Prof. Univ. Dr. Ing. Maria Gavrilescu, conducător de doctorat Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iasi 3. Prof. Univ. Dr. Ing. Anton Friedl, conducător de doctorat Universitatea Tehnică din Viena, Austria 4. Prof. Univ. Dr. Ing. Ioan Mămăligă, referent oficial Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași 5. Prof. Univ. Dr. Ing. Antonio Marzocchella, referent oficial Universitatea de Studii din Napoli "Federico II", Napoli, Italia 6. Prof. Univ. Dr. Ing. Valentin Pleşu, referent oficial Universitatea Politehnica Bucuresti

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.

ALMA RECTOR. Prof. univ.dr. ing.ION GIURMA ERCET

Secretar universitate,

Ing.Cristina Nagît



MULŢUMIRI

În primul rând aș dori să adresez cele mai calde mulțumiri conducătorilor de doctorat, doamnei Profesor Maria Gavrilescu și domnului Profesor Anton Friedl.

Sincere mulțumiri și deosebită considerație adresez doamnei Profesor Maria Gavrilescu pentru îndrumarea și sprijinul acordat pe tot parcursul celor 3 ani de doctorat și nu numai. Îi voi fi profund recunoscătoare pentru acordarea celei de a doua șanse de a elabora acest proiect interesant și pentru încrederea pe care mi-a acordat-o pe tot parcursul pregătirii tezei de doctorat. Datorită sprijinului moral și încurajărilor permanente acordate de doamna Profesor am reușit să trec peste toate obstacolele și momentele dificile întâlnite deseori pe parcursul perioadei de cercetare și elaborare a tezei. Îi mulțumesc pentru exemplul excepțional pe care mi l-a oferit și cred cu tărie că experiența dobândită alături de domnia sa va avea o influență majoră în cariera mea profesională viitoare, dar și in viața de zi cu zi.

Deosebită recunoștință îi port domnului Profesor Anton Friedl care mi-a oferit oportunitatea de a lucra alături de echipa sa de cercetare în cadrul Universității Tehnice din Viena, Austria. Pentru mine, comentariile detaliate, discuțiile interesante și la obiect de care am avut parte pe tot parcursul elaborării acestei lucrări au constituit un suport științific și uman deosebit.

Doresc să adresez cele mai sincere și calde mulțumiri domnului Dr. Walter Wukovits pentru sfaturile și indicațiile sale valoroase, comentariile, criticile și supravegherea permanentă acordate în timpul stagiului de cercetare efectuat în cadrul Universității Tehnice din Viena și nu numai. A fost un privilegiu și o deosebită onoare să lucrez și să învăț alături de domnia sa. Grație experienței sale în inginerie chimică, modelare și simulare și a ajutorului său necondiționat am reușit să elaborez o parte importantă a tezei de doctorat.

Alese mulțumiri și profundă recunoștință adresez domnului Profesor Ioan Mămăligă de la Departamentul de Inginerie Chimică a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului pentru supravegherea permanentă și competentă, ideile constructive, discuțiile fructuoase, încurajările și sprijinul necondiționat acordate mai ales în timpul experimentelor de laborator. Colaborarea cu domnia sa m-a ajutat la elucidarea modului de aplicare a unor concepte din ingineria chimică și la înțelegerea mecanismului de transfer de masă. Fără sprijinul extraordinar acordat de domnul Profesor, finalizarea acestui studiu ar fi fost mult mai dificilă pentru mine.

Nu aș putea să nu-i mulțumesc domnului tehnician Toma Petraru de la Departamentul de Inginerie Chimică a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, care m-au ajutat la proiectarea și execuția instalației experimentale. Îi sunt recunoscătoare pentru profesionalismul său, sprijinul necondiționat și ajutorul acordat ori de câte ori au apărut diverse probleme tehnice. Întotdeauna a găsit cea mai bună soluție pentru orice problemă, fiind un adevărat expert și deosebit de inventiv în opera sa. Vă mulțumesc domnule Petraru pentru tot ajutorul acordat!

Sincere mulțumiri adresez domnilor profesori de la Departamentul de Inginerie Chimică și Protecția Mediului pentru aleasa pregătire oferită pe parcursul studiilor universitare, contribuind în mod decisiv la formarea mea profesională.

Mulţumiri speciale adresez referenţilor oficiali pentru pentru răbdarea cu care au analizat lucrarea de faţă, pentru observaţiile şi sugestiile care au condus la forma finală a acestei teze de doctorat.

Adresez alese și sincere mulțumiri colegilor mei din Laboratorul de Ingineria Proceselor Chimice și Biologice. În mod deosebit doresc să le mulțumesc colegelor mele Raluca și Laura pentru ajutorul acordat în cercetarea experimentală și nu numai. Vă mulțumesc pentru prietenia de care ați dat dovadă, pentru sfaturi și suportul emoțional acordat în perioadele mai puțin bune! Doresc să îi mulțumesc și colegei mele Asist. Dr. biol. Camelia Smaranda pentru discuțiile fructuoase și constructive pe care le-am purtat împreună în contextul tezei de doctorat și nu numai! Doresc să menționez aici și sprijinul primit din partea colegilor și prietenilor pe care i-am cunoscut la Viena, în timpul stagiului de cercetare.

În mod categoric, finalizarea tezei de doctorat nu ar fi fost posibilă fără ajutorul și sprijinul familiei mele căreia îi voi fi veșnic recunoscătoare. Doresc să-i mulțumesc în mod special tatălui meu care m-a încurajat și m-a îndemnat să studiez pentru a deveni "o persoană importantă"!

Îi mulțumesc din suflet soțului meu, Ciprian - cea mai importantă persoană din viața mea, pentru toată dragostea cu care m-a înconjurat și pentru sprijinul său permanent, care m-au ajutat să fiu puternică și să trec peste orice obstacol. Fără încurajările, suportul moral și dragostea lui, finalizarea celor trei ani de studii nu ar fi fost posibilă.

"For Ciprian, my love, my inspiration, my motivation, my husband......"

CUPRINS

Partea	. State of the art
CAPITO	LUL 1.
STADIU	L ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL
CONTA	CTOARELOR PNEUMATICE ȘI APLICAȚIILE ACESTORA
ÎN PRO	ECȚIA MEDIULUI
1.1. De	scrierea generală a contactoarelor pneumatice
1.2. Pa	rticularități constructive și funcționale ale reactoarelor gaz-lift (ALRs)
1.2.1.	Caracterizarea dinamicii fluidelor
1.2.2.	Condiții de operare și comportarea reactoarelor gaz-lift
1.2.3.	Compararea performanțelor reactoarelor gaz-lift și a coloanelor cu barbotare
	Avantaje și dezavantaje
1.3. Sc	artā sintezā privind aplicațiile și performanțele ALRs în protecția mediului
Conclu	Zİİ
WATER CALITĂ 2.1. Di	SCRUBBING - HPWS) APLICATĂ LA ÎMBUNĂTĂȚIREA ȚII BIOGAZULUI oxidul de carbon (CO ₂) și mediul
2.1.1.	
2.1.2.	Structura și proprietățile CO_2 . Surse și comportarea în mediu
	Structura și proprietățile CO_2 . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate
2 2 Î	Structura și proprietățile CO_2 . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu CO_2
2.2. Î	Structura și proprietățile CO_2 . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu CO_2 nbunătățirea calității biogazului (<i>biogas upgrading</i>) utilizând tehnologia HPWS
2.2. Î	Structura și proprietățile CO_2 . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu CO_2 nbunătățirea calității biogazului (<i>biogas upgrading</i>) utilizând tehnologia HPWS Privire de ansamblu asupra compoziției biogazului și a tehnologiilor aplicate
2.2. Î 2.2.1.	Structura și proprietățile <i>CO</i> ₂ . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu <i>CO</i> ₂ nbunătățirea calității biogazului (<i>biogas upgrading</i>) utilizând tehnologia HPWS Privire de ansamblu asupra compoziției biogazului și a tehnologiilor aplicate pentru tratarea acestuia
2.2. Î 2.2.1. 2.2.2	Structura și proprietățile CO_2 . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu CO_2 nbunătățirea calității biogazului (<i>biogas upgrading</i>) utilizând tehnologia HPWS Privire de ansamblu asupra compoziției biogazului și a tehnologiilor aplicate pentru tratarea acestuia Standarde de calitate a biogazului
2.2. î 2.2.1. 2.2.2. 2.2.3.	Structura și proprietățile CO_2 . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu CO_2 nbunătățirea calității biogazului (<i>biogas upgrading</i>) utilizând tehnologia HPWS Privire de ansamblu asupra compoziției biogazului și a tehnologiilor aplicate pentru tratarea acestuia Standarde de calitate a biogazului Beneficii pentru mediu generate de producerea și utilizarea biogazului
2.2. î 2.2.1. 2.2.2. 2.2.3. 2.2.4.	Structura și proprietățile CO_2 . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu CO_2 nbunătățirea calității biogazului (<i>biogas upgrading</i>) utilizând tehnologia HPWS Privire de ansamblu asupra compoziției biogazului și a tehnologiilor aplicate pentru tratarea acestuia Standarde de calitate a biogazului Beneficii pentru mediu generate de producerea și utilizarea biogazului Tehnologia $HPWS$ – Principiul de functionare
2.2. î 2.2.1. 2.2.2. 2.2.3. 2.2.4. 2.2.5.	Structura și proprietățile CO_2 . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu CO_2 nbunătățirea calității biogazului (biogas upgrading) utilizând tehnologia HPWS Privire de ansamblu asupra compoziției biogazului și a tehnologiilor aplicate pentru tratarea acestuia Standarde de calitate a biogazului Beneficii pentru mediu generate de producerea și utilizarea biogazului Tehnologia $HPWS$ – Principiul de funcționare Scurtă sinteză asupra datelor de process corespunzătoare tehnologiei $HPWS$
 2.2. Î 2.2.1. 2.2.2. 2.2.3. 2.2.4. 2.2.5. 2.3. Ba 	Structura și proprietățile <i>CO</i> ₂ . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu <i>CO</i> ₂ nbunătățirea calității biogazului (<i>biogas upgrading</i>) utilizând tehnologia HPWS Privire de ansamblu asupra compoziției biogazului și a tehnologiilor aplicate pentru tratarea acestuia Standarde de calitate a biogazului Beneficii pentru mediu generate de producerea și utilizarea biogazului Tehnologia <i>HPWS</i> – Principiul de funcționare Scurtă sinteză asupra datelor de process corespunzătoare tehnologiei <i>HPWS</i> zele procesului de absorbție
 2.2. Î 2.2.1. 2.2.2. 2.2.3. 2.2.4. 2.2.5. 2.3. Ba 2.3.1. 	Structura și proprietațile <i>CO</i> ₂ . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu <i>CO</i> ₂ nbunătățirea calității biogazului (<i>biogas upgrading</i>) utilizând tehnologia HPWS Privire de ansamblu asupra compoziției biogazului și a tehnologiilor aplicate pentru tratarea acestuia Standarde de calitate a biogazului Beneficii pentru mediu generate de producerea și utilizarea biogazului Tehnologia <i>HPWS</i> – Principiul de funcționare Scurtă sinteză asupra datelor de process corespunzătoare tehnologiei <i>HPWS</i> Echilibrul gaz-lichid
 2.2. î 2.2.1. 2.2.2. 2.2.3. 2.2.4. 2.2.5. 2.3. Ba 2.3.1. 2.3.2. 	Structura și proprietațile <i>CO</i> ₂ . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu <i>CO</i> ₂
 2.2. Î 2.2.1. 2.2.2. 2.2.3. 2.2.4. 2.2.5. 2.3. Ba 2.3.1. 2.3.2. 2.3.3. 	Structura și proprietățile <i>CO</i> ₂ . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu <i>CO</i> ₂
 2.2. Î 2.2.1. 2.2.2. 2.2.3. 2.2.4. 2.2.5. 2.3. Ba 2.3.1. 2.3.2. 2.3.3. Conch 	Structura și proprietățile <i>CO</i> ₂ . Surse și comportarea în mediu Procese și tehnologii aplicate la decontaminarea fluxurilor gazoase poluate cu <i>CO</i> ₂

Partea a II-a. Contribuții originale

3.1. Scopul și importanța cercetării	67
3.2. Materiale și metode - instalația experimentală	68
3.2.1. Configurația reactorului și condițiile de operare	68
3.2.2. Metode și tehnici de măsurare a performanțelor ALRs	70
3.2.3. Predicția vitezei superficiale a lichidului în ALR	73
3.3. Evaluarea performanțelor contactoarelor pneumatice. Rezultate și discuții	75
3.3.1. Reținerea gazului	75
3.3.2. Coeficientul volumic total de transfer de masă	89
3.3.3. Viteza superficială a lichidului în ALR	101
Concluzii	102
CADITOLUL A	
STUDII PRIVIND ABSORBTIA FIZICĂ A CO2 ÎN APĂ ÎN REACTOARE GAZ-	
LIFT (ALRs) SI COLOANE CU BARBOTARE (BCs)	105
4.1. Scopul și importanța cercetării	105
4.2. Procedura experimentală privind absorbtia CO_2 în apă	106
4.2.1. Calculul coeficientului volumic total de transfer de masă a CO_2 în fază	100
lichidă	108
4.3. Rezultate si discutii	111
4.3.1. Influenta geometriei contactorului pneumatic (ALR vs. BC) asupra absorbtiei	
dioxidului de carbon în apă	112
4.3.2. Influența geometriei distribuitorului de gaz asupra asupra absorbției dioxidului	
de carbon în apă în ALR și BC	115
4.3.3. Influența raportului A_d/A_r asupra absorbției dioxidului de carbon în apă	118
4.3.4. Influența geometriei zonei de bază și de separare asupra absorbției dioxidului	
de carbon în apă	121
4.3.5. Influența înălțimii șicanei asupra absorbției dioxidului de carbon în apă	124
4.3.6. Efectul vitezei superficiale a gazului asupra perfomanțelor contactoarelor	
pneumatice	125
4.3.7. Analiza performanțelor contactoarelor pneumatice prin compararea	
coeficienților de transfer de masă ai oxigenului și CO ₂	126
Concluzii	131
CAPITOLUL 5. Model area și simul area tehnologiei <i>hpw</i> s aplicată pentru	
ÎMBUNĂTĂTIREA CALITĂTII BIOGAZULUI	133
5.1. Scopul și importanța cercetării	133
5.2. Simularea proceselor – Programul Aspen Plus [®]	135
5.3. Solubilitatea gazelor în ană - selectarea proprietăților termodinamice	135
5.3.1. Solubilitatea <i>CO</i> ₂ în apă.	140
5.3.2. Solubilitatea CH ₄ în apă	145
5.3.3. Solubilitatea H_2S în apă	148
5.3.4. Solubilitatea N_2 și O_2 în apă	149
5.3.5. Sistemul cuaternar $H_2O+CO_2+CH_4+H_2S$	153
Concluzii	155
5.4. Simularea procesului de absorbție fizică aplicat pentru îmbunătățirea	
calității biogazului	156
5.4.1. Transpunerea la scară a tehnologiei HPWS cu posibilitatea regenerării și	
recirculării apei. Studii de echilibru	156
5.4.1.1. Descrierea procesului și fluxului tehnologic	156
5.4.1.2. Validarea modelului de echilibru cu datele din literatură	159

5.4.1.3. Studii de echilibru– influența parametrilor de operare 5.4.2. Transpunerea la scară a tehnologiei <i>HPWS</i> cu posibilitatea regenerării si	161
recirculării apei. Rate-based approach	171
5.4.3. Simularea unei coloane cu umplutură cu funcționare în contracurent pentru	
eliminarea CO_2 din amestecuri de gaze prin absorbție în apă	178
5.4.3.1. Efectul vitezei superficiale a gazului/lichidului asupra transferului de	
masă	179
5.4.3.2. Efectul concentrației de CO_2 asupra coeficienților de transfer de masă	180
5.4.3.3. Efectul tipului de umplutură asupra coeficienților de transfer de masă	182
5.4.3.4. Compararea performanței coloanei cu umplutură cu BC și ALR prin	
prin analiza eficienței transferului de masă	184
Concluzii	189

CAPITOLUL 6.

EVALUAREA IMPACTULUI ASUPRA MEDIULUI A TEHNOLOGIEI HPWS	
APLICATĂ PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA CALITĂȚII BIOGAZULUI, PE BAZA	
ANALIZEI CONSUMULUI DE ENERGIE ȘI A CICLULUI DE VIAȚĂ	191
6.1. Scopul și importanța cercetării	191
6.2. Metodologia de lucru	192
6.2.1. Descrierea studiului de caz	192
6.2.2. Analiza consumului de energie	193
6.2.3. Analiza de inventariere	193
6.3. Rezultate și discuții	194
6.3.1. Analiza consumului de energie	194
6.3.2. Evaluarea impactului și emisiile asociate	197
Concluzii	204
CONCLUZII GENERALE	205
BIBLIOGRAFIE	215
ANEXE	239

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă o parte din rezultatele cercetărilor experimentale proprii, concluziile generale și bibliografie selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri, tabele și ecuații utilizate in textul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Eliberarea excesivă a poluaților în mediu a impus elaborarea și dezvoltarea unor procedee și echipamente pentru tratarea compușilor cu un impact negativ asupra mediului și sănătății umane. **Dioxidul de carbon** este unul dintre cele mai importante gaze cu efect de seră responsabile pentru fenomenul de încălzire globală. Toxicitatea acestui compus poate genera o varietate de efecte negative asupra sănătății umane. Problema este cu atât mai stringentă cu cât fenomenul de încălzire globală a atras atenția întregii omeniri, în special datorită creșterii temperaturii medii globale și a apariției unor fenomene meteorologice periculoase precum uragane, tornade, inundații. Aproximativ jumătate din emisiile de CO_2 rezultate din sursele antropogene provin din arderea combustibililor fosili. Prin urmare este important să se îmbunătățească eficiența energetică a proceselor prin eliminarea CO_2 din gazele de ardere, măsuri ce sunt esențiale pentru reducerea emisiilor de CO_2 și diminuarea fenomenului de încălzire globală.

Există trei opțiuni de reducere a emisiilor totale de CO_2 în atmosferă: (1) creșterea eficienței energetice prin reducerea consumului care produce CO_2 , (2) reducerea intensității amprentei de carbon prin înlocuirea combustibililor fosili cu surse alternative de energie regenerabile, (3) și reducerea emisiilor de CO_2 prin dezvoltarea unor tehnologii de capturare, sechestrare și tratare a CO_2 (Chen, 2012; Olajire, 2010). În prezent se remarcă o intensificare a preocupărilor în direcția folosirii surselor de energie regenerabile și a aplicării unor alternative energetice durabile în raport cu utilizarea combustibililor fosili, contribuind astfel la o reducere a gazelor cu efect de seră și la îmbunătățirea calității aerului (Gavrilescu, 2008; Hangx, 2005; Olajire, 2010). **Biogazul** – una din aceste alternative are numeroase avantaje și aplicații importante din punctul de vedere al protecției mediului, fiind o sursă de energie regenerabilă, dar care necesită o procesare înainte de utilizare, pentru separarea CO_2 și a altor impurități (Eze and Agbo, 2010).

De-a lungul timpului, au fost concepute, proiectate și dezvoltate diferite metode (precum absorbția chimică și fizică, adsorbție, separarea prin membrane, separarea criogenică, metode biologice) și echipamente (reactoare cu agitare mecanică, coloane cu umplutură, coloane cu stropire, scrubere venturi, coloane cu barbotare) pentru îndepărtarea dioxidului de carbon din fluxuri gazoase. Fiecare din metodele menționate au domeniile lor specifice de aplicare, precum și avantaje și dezavantaje. Absorbția chimică implică un consum ridicat de energie rezultat din reacția chimică și căldura de absorbție (Mămăligă și Petrescu, 2004). Unul din factorii limitativi ai procesului de adsorbție constă în selectivitatea redusă a sorbenților pentru unele gaze. Unul dintre dezavantajele majore asociate cu separarea criogenică este consumul mare de energie și costuri ridicate datorate comprimării și răcirii gazelor care necesită utilizarea unui număr mare de echipamente și dispozitive. Selectivitatea unor membrane este prea redusă pentru a procesa volume mari de gaz (Shimekit and Mukhtar, 2011). Biofixarea dioxidului de carbon de către microorganisme fotosintetice (de obicei microalge) s-a dovedit a fi o metodă mult mai eficientă și economică comparativ cu metodele convenționale chimice și fizice de captare și stocare a dioxidului de carbon (Kumar et al., 2010). Metoda are însă un dezavantaj important, reprezentat de faptul că se poate aplica, de regulă, pentru concentrații mici de poluanți, concentrațiile mari afectând activitatea microorganismelor (Cozma and Gavrilescu, 2010b). Absorbția fizică necesită presiuni ridicate de lucru. Cu toate acestea, această tehnologie oferă unele avantaje față de alte tehnologii: solvenții nu sunt corozivi și pot fi utilizați la concentrații mari ale gazului (Shimekit şi Mukhtar, 2011); necesită consum redus de energie pentru regenerarea solventului, comparativ cu absorbția chimică, datorită interacțiunii mai slabe dintre CO2 și absorbant (Olajire, 2010); nu se limitează la o capacitate redusă pentru gaze și presiune moderată ca în procesele de adsorbție (Plasynski și Chen, 2000; Shimekit și Mukhtar, 2011).

Absorberele convenționale (ca, de exemplu, coloanele cu umplutură) sunt mari consumatoare de energie și prezintă unele probleme de exploatare, legate de spumarea sau înecarea coloanei. În acest context sunt necesare studii și cercetări privind aplicarea unor noi tipuri de contactoare gaz-lichid care să elimine dezavantajele coloanelor convenționale. În acest sens este de remarcat cea mai nouă abordare ce privește aplicarea reactoarele cu membrană la separare dioxidului de carbon din biogaz.

Reactoarele de tipul gaz-lift (airlift reactors, ALRs) sunt privite ca alternative fezabile pentru sistemelor convenționale (coloane cu umplutură, coloane cu barbotare, reactoare cu agitare mecanică), în special datorită caracteristicilor hidrodinamice specifice, construcției și amestecării pneumatice cu particularități unice (Bentifraouine et al., 1997; Benyahia and Jones, 1997; Choi, 2007; Chisti, 1989; Cozma and Gavrilescu, 2010; Merchuk, 2003). Este important a se preciza faptul că singura sursă de energie necesară este pentru injectarea și barbotarea gazului la baza reactorului, printr-un sistem de distribuție adecvat. Aceste tipuri de reactoare au fost utilizate cu succes la remedierea diferitelor medii contaminate, iar aplicabilitatea lor variază de la sinteza substanțelor chimice, cultura de plante și celule animale, producția de microalge, la epurarea apelor uzate, tratarea fluxurilor gazoase sau a solurilor contaminate.

Majoritatea studiilor din literatura de specialitate arată că geometria, parametrii de operare și caracteristicile hidrodinamice ale reactoarelor gaz-lift joacă un rol semnificativ în performanța acestora. Se poate afirma că acești factori vor afecta și eficiența de îndepărtare a poluanților din diferite medii contaminate, întrucât acest demers are la bază procese fizicochimice și operații cu transfer de impuls și masă. În ultimii ani, cercetătorii din domeniu au depus eforturi consistente pentru elaborarea de studii asupra funcționării și comportării reactoarelor gaz-lift. Deși există studii care vizează aplicarea reactoarelor gaz-lift la tratarea unor fluxuri gazoase, puține dintre acestea se constituie în analize complete a rolului jucat de parametrii de proiectare și funcționare ai ALRs în raport cu necesitățile procesului de tratare a fluxurilor fluide ce conțin contaminanți în forma dizolvată. În plus, unele aspecte privind proiectarea și transpunerea la scară a acestor aparate sunt încă neelucidate, principala cauză fiind lipsa unor modele teoretice și relații empirice robuste și capabile să anticipeze cu un nivel de încredere adecvat anumiți parametri operaționali, pentru diferite construcții ale reactoarelor gaz-lift și pentru condiții de operare diferite (Benyahia and Jones, 1997; Klein et al., 2001; Kilonzo et al., 2007).

Procesul fizic de absorbție în apă sau spălarea gazelor cu apă la presiune ridicată (**high pressure water scrubbing technology, HPWS**) este unul dintre cele mai aplicate pentru tratarea biogazului datorită costurilor de capital și de operare mici implicate (Eze and Agbo, 2010; Kapdi et al., 2005; Persson et al., 2006). În plus, **HPWS** este clasificată ca fiind o tehnologie prietenoasă pentru mediul înconjurător, din moment ce implică doar dizolvarea CO_2 în apă, fără adăugarea prealabilă de substanțe chimice (Cozma and Gavrilescu, 2010b; Ofori-Boateng and Kwofie, 2009). Cu toate acestea, literatura de specialitate oferă puține informații în ceea ce privește influența condițiilor de operare și a factorilor geometrici specifici absorberului asupra compoziției biogazului tratat și a impactului asupra mediului. Prin urmare este important să se găsească cea mai bună combinație a parametrilor de proces, geometrici și de material care să conducă la un consum redus de energie cu impact redus asupra mediului și costuri mici de investiții, exploatare și întreținere.

Absorbția este operația unitară de transfer de masă în care, unul sau mai mulți componenți solubili dintr-un amestec gazos sunt transferați în faza lichidă prin dizolvare într-un lichid cu proprietăți selective. În principiu, operația de absorbție constă în punerea în contact a unui amestec gazos cu un lichid (soluție) în care se dizolvă componentul ce urmează a fi separat. Determinarea coeficienților de transfer de masă care guvernează procesul de absorbție a gazelor în lichide constituie o etapă importantă pentru asigurarea bazei de date necesară în proiectarea, exploatarea și transpunerea la scară a reactoarelor de tip gaz-lift și a coloanelor cu barbotare din care acestea derivă.

Având în vedere acest cadru științific, obiectivul fundamental al tezei de doctorat *"Decontaminarea fluxurilor fluide în contactoare pneumatice"* este de a elabora studii teoretice și experimentale pentru a oferi date noi și concluzii relevante privind performanța reactoarelor gaz-lift (ALRs) și a coloanelor cu barbotare (BCs) în raport cu aplicarea lor la decontaminarea unor fluxuri gazoase ce conțin dioxid de carbon, în particular pentru purificarea biogazului, utilizând procesului de spălare a gazelor.

În acest context o atenție deosebită s-a acordat următoarelor aspecte: - caracterizarea și analiza performanțelor contactoarelor pneumatice (ALR și BC) din punct de vedere hidrodinamic și al transferului de masă, prin analiza comportării a două sisteme gaz-lichid (aer-apă, CO_2 -apă), a ponderii principalilor factori de influență și implicațiile lor asupra absorbției fizice a O_2 și a CO_2 în apă;

- stabilirea celor mai favorabile condiții de funcționare și factorii de influență, în conformitate cu nevoile de remediere a fluxurilor gazoase contaminate, în special pentru purificarea biogazului.

Deși există relativ numeroase studii ce vizează performanțele ALRs sau BCs în diferite domenii, nu a fost încă publicat în literatura de specialitate un studiu comparativ al performanței acestor două categorii de reactoare în ceea ce privește aplicarea lor la îndepărtarea CO_2 din fluxuri contaminate (în particular, biogaz) folosind procesul absorbție fizică a gazelor în apă. De aceea, un alt obiectiv al tezei de doctorat este de a evalua și compara performanța unor astfel de reactoare prin prisma timpul necesar de atingere a concentrației maxime a CO_2 în apă și a coeficienților de transfer masă.

Având în vedere principalele probleme asociate cu poluarea mediului cu dioxid de carbon, acest studiu își propune, să demonstreze și aplicabilitatea contactoarelor pneumatice (cu un accent deosebit asupra ALR), ca absorbere integrate în tehnologia HPWS, comparativ cu, coloanele cu umplutură și de a elucida factorii principali care afectează performanța acestei tehnologii la scară industrială, folosind un program de simulare bine dezvoltat (Aspen Plus®). Având în vedere faptul că există relativ numeroase metode pentru tratarea biogazului, acest studiu își propune, de asemenea, să dovedească performanța în raport cu mediul înconjurător a tehnologiei HPWS și să evidențieze principalele aspecte care clasifică această metodă ca fiind "prietenoasă pentru mediu", pe baza simulării procesului și a aplicării metodologiei de Analiză a Ciclului de Viață (LCA) pentru evaluarea unor categorii de impact ecologic și asupra sănătății umane induse în mediu de această tehnologie.

Prin integrarea reactoarele gaz-lift în tehnologia HPWS s-a propus obținerea și evaluarea unei alternative de decontaminare a fluxurilor poluate cu CO_2 eficientă din punctul de vedere tehnico-economic și prietenoasă pentru mediu. Acesta este primul studiu ce vizează aplicarea procesului fizic de absorbție prin spălare a gazelor cu apă, în reactoare de tipul gaz-lift.

În cadrul tezei de doctorat se abordează o problematică complexă ce vizează realizarea următoarelor obiective specifice:

• Construirea și proiectarea unei instalații experimentale, care are ca element central *contactorul pneumatic cu secțiune rectangulară*, care urmează să fie exploatat pentru obținerea unor date de referință la scară de laborator privind absorbția fizică a dioxidului de carbon din amestecul de gaze aer- CO_2 folosind apa drept solvent.

• Studii de performanță a reactorului gaz-lift și a coloanei cu barbotare din punctul de vedere al hidrodinamicii și transferului de masă pentru sistemul aer-apă și compararea coeficienților volumici totali de transfer de masă ai oxigenului și dioxidului de carbon raportați la faza lichidă.

• Evaluarea și compararea performanței și eficienței procesului de spălare a gazelor (**water** scrubbing, WS) la scară de laborator, pe baza unui program experimental bine fundamentat, pentru îmbunătățirea calității biogazului (**biogas upgrading**), (în particular, prin absorbția dioxidului de carbon), utilizând cele două tipuri de contactoare pneumatice (reactor gaz-lift și coloană cu barbotare) drept utilaje de absorbție.

• Transpunerea la scară industrială a tehnologiei WS, la presiuni ridicate (high pressure water scrubbing, HPWS) cu posibilitatea regenerării și recirculării apei și elucidarea influenței principalilor parametri de operare și proiectare asupra eficienței procesului, pe baza instrumentelor de modelare și simulare (în particular mediul software Aspen Plus®; realizarea unor studii de echilibru (*equilibrium model*) și de proiectare/dimensionare a coloanei de absorbție, utilizând modelul *rate-based* pentru calculul coeficienților de transfer de masă.

• Elaborarea unei baze de date privind solubilitatea principalilor componenți ai biogazului în apă, deosebit de utilă în studiul procesului de absorbție, care implică o cunoaștere adecvată a solubilităților gazelor în apă, considerând diferite modele termodinamice (UNIQUAC, NRTL, NRTL-RK, UNIQ-RK, ELECNRTL and PSRK), validate cu ajutorul datelor experimentale din literatură.

• Compararea datelor experimentale obținute la scară de laborator în sistem discontinuu în raport cu faza lichidă, în special a coeficienților de transfer de masă, cu datele obținute într-o coloană cu umplutură cu funcționare continuă, păstrând aceleași condiții de operare (temperatura, presiune, debit de gaz) și dimensiuni ale contactorului pneumatic (aria totală a secțiunii transversale egală cu 0.012 m²).

• Evaluarea impactului asupra mediului a tehnologiei **HPWS** simulate anterior (utilizând datele obținute din studiile de echilibru) pe baza analizei consumului de energie și a ciclului de viață.

Teza de doctorat cuprinde șase capitole extinse pe 261 de pagini, conține un număr de 76 figuri, 37 tabele, 5 anexe și un număr de 408 referințe bibliografice și este structurată în două părți:

Prima parte a tezei reprezintă un studiu amplu de literatură care abordează stadiul actual al cunoașterii în domeniul contactoarelor pneumatice, în special a reactorului gaz-lift și al principalelor aplicații în protecția mediului. În particular, studiul de literatură a vizat și stadiul actual al tehnologiei HPWS aplicată pentru tratarea biogazului (Capitolele 1 și 2).

A doua parte a tezei reprezintă contribuțiile autorului la dezvoltarea cunoașterii în domeniu, concretizate în rezultatele originale obținute pe baza unui program experimental complex și bine articulat, care vizează evaluarea performanței ALR și BC din punctul de vedere al hidrodinamicii și transferului de masă pentru sistemul aer-apă și al eficienței procesului de absorbție a unor gaze din fluxuri gazoase în apă, în particular pentru îndepărtarea CO_2 din biogaz (prin spălare), utilizând cele două tipuri de contactoare gaz-lichid, ca utilaje de absorbție. În paralel se studiază performanța tehnologiei HPWS aplicată pentru îmbunătățirea calității biogazului la scară industrială, cu posibilitatea schimbării unității de absorbție, beneficiind de suportul mediului software de simulare **Aspen Plus**. De asemenea se prezintă, în premieră, informații calitative și cantitative privind impactul asupra mediului al tehnologiei HPWS, evaluat prin aplicarea metodologiei specifice analizei ciclului de viață (Capitolele 3-6).

În primul capitol intitulat Stadiul actual al cercetărilor în domeniul contactoarelor pneumatice și aplicațiile acestora în protecția mediului (Current State of Research on the *Pneumatic Contactors and their Applications in Environmental Remediation*) s-a elaborat un studiu amplu de literatură care abordează stadiul actual al cunoașterii în domeniul contactoarelor pneumatice, în particular al reactoarelor de tipul gaz-lift, subliniindu-se aspectele specifice legate de hidrodinamica și transferul de masă în aceste tipuri de contactoare gaz-lichid, efectele parametrilor geometrici și de proces asupra performanței, precum și unele domeniile de aplicare a acestor tipuri de contactoare în protecția mediului, avantajele și dezavantajele lor.

Capitolul 2, intitulat Stadiul actual al cercetărilor privind tehnologia de spălare a gazelor la presiune ridicată (High Pressure Water Scrubbing - HPWS) Aplicată la Îmbunătățirea Calității Biogazului (Survey on the High Pressure Water Scrubbing (HPWS) Technology Applied for Biogas Upgrading) este orientat spre analiza principalelor procese aplicate la depoluarea fluxurilor gazoase contaminate cu dioxid de carbon, evidențiindu-se avantajele și dezavantajele acestora. De asemenea s-a analizat și comportarea CO_2 în faza lichidă apoasă, mecanismul care guvernează procesul de absorbție fizică și principalii parametri care influențează echillibrul gaz-lichid și transferul de masă. Se subliniază și importanța biocombustibililor din biomasă (în special, biogaz) ca posibile alternative a combustibililor fosili, care ar putea contribui la o reducere semnificativă a emisiilor de gaze efect de seră. În acest context s-a realizat o imagine de ansamblu cu privire la compoziția și standardele de calitate a biogazului, precum și compararea diferitelor tehnologii aplicate în scopul creșterii purității a acestuia prin îndepărtarea componentelor ce însoțesc gazul metan.

În Capitolul 3, intitulat Studii privind performanțele contactoarelor pneumatice: hidrodinamica și transferul de masă în sistemul aer-apă (Studies on Performances of Pneumatic Contactors: Hydrodynamics and Mass Transfer Characteristics for Air-Water System) se descrie instalația experimentală special concepută pentru contactarea sistemelor gazlichid, care are ca element central un reactor cu secțiune rectangulară, care poate funcționa ca o coloană cu barbotare sau reactor gaz-lift în vederea aplicării la tratarea unor fluxuri fluide contaminate cu CO₂. În acest context, s-a efectuat o analiză a performanței contactoarelor pneumatice (coloană cu barbotare și reactor gaz-lift) prin studii hidrodinamice și de transfer de masă în sistemul aer-apă, a factorilor esentiali pentru proiectarea și transpunerea la scară sistemelor aplicate pentru diferite procese. Studiul a arătat că geometria reactorului gaz-lift exercită o influență majoră asupra perfomanței sistemului investigat. Pentru cele două tipuri de contactoare s-au obținut rezultate similare în ceea ce privește influența vitezei superficiale a gazului (raportată la întreaga arie transversală a contactorului) asupra magnitudinii coeficiențiilor de transfer de masă și reținerii totale a gazului. Deși contactoarele cu secțiune rectangulară au o construcție simplă, asigură o amestecare intensă a fazelor și un transfer de masă mai eficient comparativ cu cele cu secțiune circulară, există relativ puține studii ce vizează aceste tipuri de contactoare. Astfel, teza de doctorat contribuie la elucidarea factorilor care influențează curgerea fazelor și transferul de masă în relație cu principalii parametri geometrici și de proces care pot afecta performanța reactorului. Pe baza datelor obținute, am stabilit condițiile de operare și principalii factori ce trebuie luați în calcul în conformitate cu particularitătile proceselor de depoluare a fluxurilor fluide contaminate cu diverse componente, care reprezintă probleme majore de mediu. Contactorul pneumatic astfel caracterizat va fi aplicat pentru studiul absorbției fizice a dioxidului de carbon în apă, ale cărui rezultate sunt prezentate în capitolul 4.

Capitolul 4, intitulat Studii privind absorbția fizică a CO_2 în apă în reactoare gaz-lift (ALRs) și coloane cu barbotare (BCs), (Studies on Physical Absorption of CO_2 in Water in Airlift Reactors (ALRs) and Bubble Columns (BCs)), a avut în vedere analiza comparativă a potențialului aplicării contactoarelor pneumatice (ALRs și BCs) la depoluarea unor fluxuri fluide ce conțin CO_2 (în particular, îndepărtarea CO_2 din biogaz), prin absorbție fizică (spălarea gazelor

cu apă, water scrubbing, WS). Programul experimental a permis evaluarea influentei parametrilor de operare și geometrici care pot afecta eficiența procesului, precum: geometria distribuitorului de gaz, tipul de contactor pneumatic, raportul ariilor secțiunilor zonelor descendentă și respectiv, ascendentă (raportul A_d/A_r), geometria zonei de bază și de separare, înălțimea peretelui de separare și viteza superficială a gazului. Cunoscând dinamica concentrațiilor de dioxid de carbon determinate experimental, au fost calculați coeficienții de transfer de masă raportați la faza lichidă în ambele contactoare. Cele două tipuri de contactoare s-au comportat similar în sensul că nu s-au obținut diferențe semnificative în valorile coeficienților de transfer de masă și nici a timpului necesar de atingere a concentrației de saturație. Acesta este primul studiu ce vizează aplicarea procesului fizic de spălare a gazelor cu apă pentru depoluarea unor fluxuri gazoase contaminate cu dioxid de carbon, în reactoare de tipul gaz-lift. Un studiu comparativ al ALR și BC privind performanța acestora la eliminarea CO₂ din fluxurilor contaminate folosind procesul de absorbție fizică în apă nu a mai fost raportat. Rezultatele obținute constituie baza științifică pentru evaluarea proceselor de absorbtie în protecția mediului în ALRs, putând fi transpuse la scară pilot și/sau industrială.

Capitolul 5, Modelarea și simularea tehnologiei HPWS aplicată pentru îmbunătățirea calității biogazului (Modeling and Simulation of the High Pressure Water Scrubbing (HPWS) Technology Applied for Biogas Upgrading) analizează tehnologia de purificare a fluxurilor gazoase de biogaz ce conțin 30-50% dioxid de carbon prin spălare (water scrubbing, WS), la presine ridicată (high pressure water scrubbing, HPWS), prin simulare a procesului transpus la scară industrială, cu regenerarea și recircularea apei și elucidarea principalilor parametri de operare (care nu au putut fi studiați la scară de laborator: consumul de apă, numărul de trepte teoretice, presiunea în absorber, presiunea în vasul de expansiune (separatorul de gaz), debitul de apă recirculată, temperatura în absorber) și proiectare pe baza instrumentelor de modelare și simulare. Toate simulările au fost elaborate cu ajutorul softului comercial Aspen Plus®. Studiul influenței parametrilor de operare asupra eficienței procesului s-a realizat prin aplicarea modelului de echilibru valabil in programul de simulare Aspen Plus®. Rezultatele sunt exprimate în termeni ce vizează eficienta procesului, referitoare la: îmbogătirea biogazului cu metan, pierderea de metan, îndepărtarea dioxidului de carbon și hidrogenului sulfurat. Procesul de absorbție fizică este guvernat de legea lui Henry ce implică o cunoaștere adecvată a condițiilor de operare specifice solubilității gazelor în apă la diferite presiuni și temperaturi. În acest context, s-a analizat oportunitatea aplicării unor modele termodinamice pentru calculul solubilității principalilor componenți ai biogazului în apă (CO₂, CH₄, H₂S, N₂ and O₂), ținând cont de condițiiile de operare specifice procesului de absorbție. Rezultatele obținute au fost validate cu ajutorul datelor experimentale din literatura de specialitate. Deși literatura în domeniu cuprinde studii referitoare la solubilitatea gazelor în apă este relativ dificil să se identifice studii efectuate la temperaturi și presiuni specifice procesului de absorbție fizică (temperaturi de 10-20°C, presiuni cuprinde între 10 și 30 bari). Pe baza studiilor realizate în această secvență a programului experimental s-a stabilit o importantă bază de date necesară proiectării procesului de absorbtie în condiții specifice de operare.

Pentru dimensionarea coloanei și studiul parametrilor de proiectare s-a aplicat modelul *rate-based* valabil în progamul de simulare **Aspen Plus**[®]. În acest sens s-a selectat și dimensionat o coloană cu umplutură cu funcționare continuă, cu circulație în contracurent. Cu ajutorul modelului *rate-based* a fost posibil calculul coeficienților de transfer de masă în coloana cu umplutură. Pentru aceste calcule s-au folosit aceleași date de intrare utilizate în modelul de echilibru, fiind posibilă astfel o comparație a eficienței procesului utilizând cele două tipuri de modele. Studiile efectuate au arătat că nu există diferențe majore între modelul de echilibru și modelul *rate-based*, dar, pentru a atinge aceeași performanță caracteristică modelului de echilibru, coloana trebuie să fie atent selectată și dimensionată. Modelul *rate-based* este mai

complicat în comparație cu modelul de echilibru, deoarece eficiența acestuia este strâns legată de diametrul și înălțimea coloanei, înălțimea stratului de umplură și a tipului de umplutură care trebuie să asigure o suprafață mare de contact necesară transferului de masă. Pentru o analiză completă a procesului se recomandă utilizarea modelului *rate-based* care vizează dimensionarea coloanei și înțelegerea fenomenului de transfer de masă.

În ultima parte a capitolului, am simulat și comparat eficiența unei coloane cu umplutură cu cea a contactoarelor pneumatice, păstrând aceleași condiții de operare studiate în partea experimentală precum și aceleași dimensiuni ale coloanei, prin păstrarea valorii ariei secțiunii transversale a contactoarelor pneumatice $(0,012 \text{ m}^2)$. Datele simulate obținute în coloana cu umplutură au fost comparate cu datele experimentale obtinute în coloana cu barbotare și reactorul gaz-lift pe baza coeficienților totali volumici de transfer de masă ai dioxidului de carbon și ai oxigenului. Deși configurația și modul de funcționare a celor trei tipuri de coloane este diferită: sistem continuu cu faza gazoasă/discontinuu cu faza lichidă (ALR, BC) și sistem continuu cu ambele faze și circulație în contracurent (coloana cu umplutură), coeficienții totali volumici de transfer de masă ai dioxidului de carbon și ai oxigenului obținuți au același ordin de mărime (10⁻²). Cu toate că nu s-a observat nici o diferență între coeficienții de transfer de masă al oxigenului obținuți în cele trei coloane, coeficienții de transfer de masă al dioxidului de carbon în coloana cu umplutură sunt mai mari comparativ cu cei obținuți în ALR și BC. Acest rezultat demonstrează aplicabilitatea ALRs și BCs drept coloane de absorbție, deoarece s-au dovedit eficiente din punctul de vedere al transferului de masă, iar valorile coeficienților de transfer de masă au fost relativ apropiate de cele obținute în coloana cu umplutură, cunoscută ca fiind printre cele mai eficiente utilaje de absorbție prin prisma transferului de masă, datorită suprafeței mari de contact pentru transferul de masă, asigurată de materialul de umplutură. Pe baza acestui studiu se poate afirma că sisteme analizate (ALR și BC) pot fi aplicate cu succes drept contactoare gaz-lichid pentru controlul poluării cu CO₂.

Ultimul capitol al tezei, *Capitolul 6, Evaluarea impactului asupra mediului a tehnologiei HPWS aplicată pentru îmbunătățirea calității biogazului pe baza analizei consumului de energie și a ciclului de viață, (Evaluation of the Environmental Impacts of a Simulated HPWS Biogas Upgrading Technology Based on Energy Demand Analysis and Life Cycle Assessment)* evaluează procesul **HPWS** din punctul de vedere al impactului asupra mediului și sănătății umane, al epuizării resurselor naturale și consumului de energie, prin aplicarea metodologiilor specifice Analizei Ciclului de Viață (LCA), care sunt în măsură să realizeze conexiuni între impacturile asupra mediului și bilanțurile de masă și energie. Deoarece datele de intrare și de ieșire necesare etapei de inventariere a metodologiei LCA sunt dificil de obținut, a fost considerat oportună simularea procesului cu ajutorul softului Aspen Plus® pe baza căruia s-au calculat bilanțurile de masă și de energie.

Principalele obiective ale acestui studiu au constat în:

- evaluarea performanței energetice a tehnologiei **HPWS** aplicată la îmbunătățirea calității biogazului – datele necesare pentru acest studiu au fost deja obținute în capitolul 5 al tezei;

- identificarea și evaluarea impacturilor asupra mediului a tehnologiei **HPWS** pe baza procesului de simulare și metodologiei LCA;

- compararea performanței de mediu a tehnologiei **HPWS** cu cea a altor tehnologii aplicate pentru îmbunătățirea calității biogazului, utilizând datele din literatură.

Analizele asupra consumului de energie au arătat că pompa destinată recirculării apei și compresoarele de aer sunt principalele consumatoare de energie ale sistemului, responsabile pentru circa 53% din consumul total de energie asociat cu acest proces. Consumul specific de energie este de 0,55 kWh/Nm³ biogaz tratat, iar conținutul total de energie a unui debit tratat de biogaz de 309,36 Nm³/h este de 3010 kWh (căldură și/sau energie electrică).

Studiile din acest capitol au arătatat că potențialul de încălzire globală, acidifiere și toxicitate umană sunt principalele categorii de impact asociate cu tehnologia **HPWS**. Acești indicatori sunt asociați cu emisiile provenite de la coloana de desorbție și emisiile indirecte generate de consumul de energie. Consumul de apă generează un impact neglijabil. Emisiile provenite de la coloana de desorbție conțin un procent ridicat de CO_2 , urme de H_2S și cantități mici de CH₄.

Pe baza studiilor și cercetărilor din acest capitol se propun următoarele îmbunătățiri în performanța de mediu a sistemului studiat: izolarea, depozitarea și utilizarea CO_2 în scopuri industriale; reducerea consumul de electricitate prin creșterea utilizării surselor de energie regenerabile; deoarece H_2S este toxic și foarte coroziv, se recomandă o etapă preliminară de îndepărtare a acestuia înainte de aplicarea procesului de spălare, abordare mult mai prietenoasă pentru mediu; o problemă majoră o constituie pierderile de metan care de obicei sunt mai mici de 2%, dar pot fi și mai mari dacă procesul nu este optimizat; pierderile de metan pot fi minimizate prin tratarea termică sau oxidare catalitică a gazului evacuat din sistem; o metodă mult mai ieftină și mai prietenoasă mediului ar fi cea a aplicării unui biofiltru.

Teza de doctorat a fost realizată sub conducerea științifică a doamnei Profesor *Maria Gavrilescu* de la Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași și a domnului Profesor *Anton Friedl* de la Universitatea Tehnică din Viena, Austria, în regim de cotutelă.

CAPITOLUL 1

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL CONTACTOARELOR PNEUMATICE ȘI APLICAȚIILE ACESTORA ÎN PROTECȚIA MEDIULUI

În acest capitol se realizează o analiză a informațiilor din literatura de specialitate, care include studii teoretice și experimentale cu privire la principalele caracteristici hidrodinamice și detalii asupra transferului de masă specifice contactoarelor pneumatice, în special reactoarelor gaz-lift, în raport cu parametrii geometrici și de proces, precum și unele performanțe în timpul aplicării acestora în protecția mediului, subliniind principalele avantaje și dezavantaje.

1.1. Descrierea generală a contactoarelor pneumatice

Dintre reactoarele pneumatice, două categorii sunt mai cunoscute și studiate: coloana cu barbotare și reactorul gaz-lift. Reactoarele gaz-lift derivă din coloanele cu barbotare prin introducerea unor dispozitive de ghidare a curgerii fluidului sau prin atașarea unei coloane paralele, care creează o buclă de recirculare internă, respectiv externă (Gavrilescu, 1997a). În esență, contactoarele pneumatice constau dintr-o coloană cu secțiune circulară sau rectangulară, cu un distributor de gaz pentru barbotarea gazului, montat la baza reactorului.

Studiile noastre au vizat un aparat cu secțiune rectangulară ce poate funcționa drept coloană cu barbotare sau reactor gaz-lift, prin introducerea unui perete de separare care va împărți reactorul în trei zone principale: zona de bază, zona ascendentă și zona descendentă. Prin modul de concepție și construcție, reactorul gaz-lift este constituit din conexiuni de zone cu comportare hidrodinamică distinctă. Zonele distincte specifice ale reactorului cu secțiune rectangulară sunt prezentate în Fig. 1.2. Construcția și proiectarea acestui tip de reactor este relativ simplă datorită secțiunii rectangulare care, în același timp oferă un transfer de masă mult mai intens față de reactoarele cu secțiune circulară. În pofida acestor avantaje, există relativ puține studii care să analizeze performanța acestor tipuri de reactoare pneumatice, cu secțiune rectangulară (Choy et al., 1996; Dziubiński et al., 2007; Gourich et al., 2006).



Fig. 1.1. Tipuri și reprezentarea schematică a contactoarelor pneumatice
(a) coloană cu barbotare; b) reactor gaz-lift cu recirculare internă și secțiune circulară; c) reactor gaz-lift cu tub concentric; (d) reactor gaz-lift cu recirculare externă (Cozma and Gavrilescu, 2012)



Fig. 1.2. Reprezentarea zonelor individuale ale reactorului gaz-lift cu recirculare internă cu perete de separare și secțiune rectangulară (Luo and Al-Dahhan, 2008b)

Concluzii

Studiul de literatură dezvoltat în capitolul 1 este o analiză a informațiilor din literatura de specialitate privitoare la caracterizarea și aplicarea reactoarelor pneumatice în procese care impun anumite performanțe hidrodinamice și pentru transferul de masă gaz-lichid, din care se pot evidenția următoarele concluzii: - analiza și descrierea comportării reactoarelor gaz-lift impune cunoașterea parametrilor hidrodinamici în conexiune cu configurația geometrică, factori ce sunt esențiali pentru proiectarea, operarea și transpunerea la scară a reactorului;

- reactoarele gaz-lift sunt private ca alternative fezabile ale sistemelor convenționale (reactoare cu agitare mecanică și coloane cu barbotare) pentru numeroase bioprocese, dar și pentru tratarea diferitelor medii contaminate, în special datorită flexiilității si hidrodinamicii specifice;

- în general, reactoarele gaz-lift au fost aplicate cu success la epurarea apelor uzate, în timp ce tratarea fluxurilor gazoase și a remedierea solurilor sunt aplicații relativ noi ale ALRs;

- nu există nici un studiu care să vizeze aplicabilitatea ALR la tratarea fluxurilor gazoase ce conțin CO_2 cu ajutorul procesului fizic de spălare a gazelor; cercetări recente au investigat potențialul BC și ALR ca fotobioreactoare utilizând microalge pentru transformarea CO_2 in biomasă; unele studii au implicat și aplicarea unor procese chimice de absorbție.

Deoarece aplicarea ALRs pentru procesele de tratare a fluxurilor gazoase contaminate cu diverși componenți este de dată relativ recentă s-a considerat oportună efectuarea unor studii care să vizeze conceperea, proiectarea, caracterizarea și exploatarea ALRs aplicate la tratarea fluxurilor poluate cu CO_2 . Pe baza acestor studii se stabilesc cele mai bune condiții de exploatare și factorii de influență, în conformitate cu cerințele proceselor de purificare a fluxurilor de fluide contaminate cu CO_2 ce sunt în măsură să genereze probleme majore de mediu.

CAPITOLUL 3

STUDII PRIVIND PERFORMANȚELE CONTACTOARELOR PNEUMATICE: HIDRODINAMICA ȘI TRANSFERUL DE MASĂ ÎN SISTEMUL AER-APĂ

3.1. Scopul și importanța cercetării

Studiile experimentale din acest capitol sunt dedicate caracterizării performanțelor contactoarelor pneumatice (ALR și BC) din punctul de vedere al comportării hidrodinamice și a transferului de masă, cu scopul de a determina caracteristicile specifice ale sistemelor eterogene gaz-lichid (aer-apă, CO_2 -apă), principalii factori de influență a curgerii și implicațiile acestora asupra transferului de masă, stabilirea celor mai bune condiții de funcționare, în conformitate cu nevoile de remediere a fluxurilor fluide contaminate, care reprezintă probleme majore pentru mediul înconjurător.

3.2. Materiale și metode - instalația experimentală

Pentru studiul curgerii sistemelor eterogene gaz-lichid (aer-apă, CO_2 -apă) în contactoare pneumatice și evaluarea performațelor acestora în privința transferului de masă și a aplicării la tratarea fluxurilor gazoase contaminate cu dioxid de carbon, a fost concepută o instalație experimentală în care elementul central este reactorul gaz-lift cu perete de separare și secțiune rectangulară. Reactorul oferă o mare flexibilitate, putând fi operat și ca o coloană cu barbotare prin înlăturarea peretelui de separare.

3.2.1. Configurația reactorului și condițiile de operare

Reactorul este construit din Plexiglas transparent, cu o secțiune rectangulară (lungimea 0,12 m, lățimea 0,1 m), înălțimea de 1,5 m, volumul maxim de lucru fiind de 18 L. În Fig. 3.1 este prezentată schița reactorului gaz-lift cu recirculare internă asigurată de un perete de separare, iar în Tabelul 3.1 sunt indicate principalele mărimi geometrice.

Reactorul a fost exploatat în regim continuu în raport cu faza gazoasă și discontinuu, în raport cu faza lichidă. Toate experimentele s-au realizat la temperatura camerei și presiune atmosferică. Reactorul este constituit din trei zone principale: zona ascendentă, zona descendentă și zona de bază. Sistemul este flexibil în sensul că permite modificarea ariei secțiunii descendente și înălțimea zonei de bază. Zona ascendentă și zona descendentă sunt separate de un perete vertical mobil (șicană) ce poate avea trei înălțimi diferite: 0,8; 0,6 și 0,4 m, și poate fi poziționat la trei distanțe diferite față de zona de bază a reactorului: 0,05; 0,1; 0,15; 0,20 și 0,25 m. Astfel distanța de la baza reactorului la partea inferioară a șicanei (bottom clearance, h_b) poate fi variată în intervalul 0,05-0,25 m, prin ajustarea poziției verticale a șicanei folosind șuruburi din oțel inoxidabil.

Volumul de lucru a fost variat între 8 și 10 litri, respectiv, în funcție de înălțimea secțiunii între distribuitorul de gaz și nivelul de lichid. Au fost folosite trei locații diferite ale șicanei pentru a schimba aria transversală a zonei descendente, $A_d/A_r = 0,666$; 1; 3. Aerul și CO_2 au fost introduse la baza coloanei prin două tipuri de distribuitoare de gaz: o țeavă perforată (tub) din teflon cu **22 de orificii** cu diametrul de **1 mm**, la distanțe egale, și o placă poroasă (cu **100 de orificii** având diametru de **0,5 mm**). Reactorul a fost proiectat cu 10 robineți de-a lungul înălțimii coloanei (5 robineți în zona ascendentă și 5 în zona descendentă), care pot servi pentru prelevarea de probe și/sau conectarea la manometre diferențiale. Cea mai mare parte a experimentelor s-a realizat utilizând barbotorul placă poroasă.



Fig. 3.1. Reprezentarea schematică a instalației experimentale

Parametri geometrici	Dimensiuni	
Înălțimea reactorului: <i>H</i> _{tot}	1,5 m	
Lungimea reactorului: L	0,12 m	
Lățimea reactorului: <i>l</i>	0,1 m	
Aria secțiunii transversale a reactorului	$0,012 \text{ m}^2$	
Volumul nominal	18 L	
Volumul de lucru	8-10 L	
Înălțimea șicanei: H_p	0,80; 0,60; 0,40 m	
Lățimea șicanei	0,095 m	
Grosimea șicanei	0,005 m	
Înălțimea zonei de bază	0.05:01:015:020:025 m	
(bottom clearance, h_b)	0,00, 0,1, 0,10, 0,20, 0,20 III	
Raportul dintre aria secțiunii transversale a	$A_d/A_r=3$	
zonei descendente, respectiv ascendente	$A_d/A_r = 1$	
(raportul A_d/A_r)	$A_d/A_r = 0,666$	
	Ţeavă perforată din Teflon cu 22	
Geometria distribuitorului de gaz	orificii cu diametrul de 1 mm	
Ocomenta distributioi ului de gaz	Placă poroasă cu 100 orificii cu	
	diametrul de 0,5 mm	

Table 3.1. Elementele geometrice ale reactorului gaz-lift cu recirculare internă

3.2.2. Metode și tehnici de măsurare a performanțelor ALRs

Reactorul fost caracterizat prin determinarea reținerii gazului și a coeficienților de transfer de masă. Viteza superficială a lichidului din zona ascendentă a fost estimată cu ajutorul unui model matematic din literatura de specialitate. Pentru aceste studii s-a folosit apă distilată drept fază lichidă și aerul ca fază de gazoasă. Aerul a fost furnizat de un compresor (model Airmec_CR_25/210). Debitul de gaz a fost controlat și măsurat cu ajutorul unui rotametru calibrat. pH-ul a fost măsurat cu un pH-metru (pH-213 HANNA). Temperatura lichidului a fost măsurată cu un termometru standard la partea superioară a reactorului. Temperatura lichidului a variat între 23 la 30 °C și pH-ul inițial a fost aproximativ in jurul valorii pH 6 pentru toate experimentele. Toate valorile coeficientului de transfer de masă au fost corectate la o temperatură standard de 20°C.

Viteza superficială a gazului a fost calculată ca fiind raportul dintre debitul de gaz volumetric și aria transversală totală a coloanei (U_G) sau aria zonei secțiunii de curgere (U_{Gr}) . Debitul de aer a variat între 200 - 1000 L/h. Pentru aceste experimente, aerul a fost distribuit prin placa poroasă.

3.2.2.1. Reținerea gazului

Reținerea totală a gazului în ALR și BC s-a determinat prin *metoda expansiunii* volumului. Conform acestei metode, reținerea totală de gaz se determină măsurând înălțimea coloanei de lichid în absența gazului (H_L) și înălțimea coloanei de lichid aerat sau sistemului dispers gaz-lichid (H_D) (Chisti, 1989; Gavrilescu, 1997a).

Metoda manometrică s-a aplicat pentru determinarea reținerii gazului în zona ascendentă a reactorului gaz-lift, folosindu-se un manometru diferențial în formă de "U" cu lichid nemiscibil cu apa (tetraclorură de carbon). Manometrul diferențial s-a conectat în zonele de măsură corespunzătoare (în zona ascendentă) la două poziții axiale diferite (Chisti, 1989; Chirvase, 1998).

3.2.2.2. Măsurarea coeficientului volumic total de transfer de masă al oxigenului

În contactoarele pneumatice, viteza de transfer al oxigenului din fază gazoasă în faza lichidă este caracterizată prin determinarea coeficientulului volumic total de transfer de masă gaz-lichid (k_La) (Cozma și Gavrilescu, 2010b). Coeficientul k_La pentru ambele reactoare s-a determinat prin *metoda clasică a oxidării sulfitului*. Această metodă se bazează în principal pe oxidarea ionului sulfit, SO₃²⁻, la ion sulfat, SO₄²⁻, de către oxigenul prezent în aerul barbotat întro soluție de sulfit de sodiu de concentrație cunoscută, în prezența unui catalizator (ioni de metal: Co²⁺, Cu⁺, Fe⁺). De fapt, prin această metodă se determină viteza reacției de oxidare cu aer a sulfitului de sodiu în soluție la sulfat, ce reprezintă o măsură a vitezei de transfer a oxigenului în fază lichidă. Constanta vitezei de reacție este proporțională cu k_La (Chisti, 1989; Gavrilescu, 1997b; Garcia-Ochoa și Gomez, 2009).

$$-\frac{dC_{sulfit}}{dt} = k_L a \cdot C^* \tag{3.4}$$

în care: C_{sulfit} – concentrația sulfitului de sodiu în soluție [g/L]; t - timpul [s]; C^* - concentrația de saturație a oxigenului în apă la temperatura de lucru [g/L].

Pentru a determina $k_L a$ prin această metodă, reactorul a fost umplut cu o soluție de sulfit de sodiu de concentrație 25 g/L, precum și sulfat de cupru la o concentrație 0,625 g/L. Viteza de consum a sulfitului s-a determinat prin prelevarea de probe la intervale fixe de timp, amestecarea acestora cu o soluție de iod în exces și titrarea excesului de iod cu o soluție de tiosulfat de sodiu în prezența de soluție de amidon drept indicator (Gavrilescu și Tudose, 1998; Garcia-Ochoa și Gomez, 2009). Această metodă implică o amestecare perfectă a fazei lichide în reactor, fapt ce a fost și demonstrat prin prelevarea de probe din mai multe zone ale reactorului, neobservându-se diferențe majore între valorile $k_L a$.

3.3. Evaluarea performanțelor contactoarelor pneumatice. Rezultate și discuții

Influența geometriei și a unor parametri de operare asupra comportării hidrodinamice și a transferului de masă a fost studiată în următoarea succesiune:

- efectul vitezei superficiale a gazului (raportată la întreaga secțiune a reactorului) asupra reținerii gazului în ALR și BC;

- efectul geometriei reactorului asupra reținerii gazului în ALR, concretizată în:

- raportul dintre ariile secțiunilor transversale ale zonelor descendentă și ascendentă, A_d/A_r ;

- înălțimea de la baza reactorului la partea inferioară a șicanei, h_b ;

- înălțimea de la partea superioară a șicanei la nivelul lichidului, h_t ;

- efectul volumului de lichid asupra reținerii totale a gazului în ALR și BC;

- compararea reținerii gazului în BC cu alte date experimentale și aplicarea unor corelații matematice din literatura de specialitate;

- compararea reținerii gazului în ALR cu alte date experimentale din literatură;

- stabilirea unei corelații matematice pentru predicția reținerii gazului în zona ascendentă;

- descrierea relației dintre reținerea gazului în zona ascendentă și descendentă;

- predicția vitezei superficiale a lichidului în zona ascendentă pe baza unui model matematic bine cunoscut din literatură;

- efectul vitezei superficiale a gazului asupra coeficienților totali de transfer de masă în ALR și BC;

- compararea coeficienților totali de transfer de masă în ALR și BC cu diferite date experimentale și corelații matematice din literatura de specialitate;

- dependența coeficienților $k_L a$ de consumul specific de energie (P_G/V_L) în ALR și BC.

3.3.1. Reținerea gazului

3.3.1.1. Efectul vitezei superficiale a gazului asupra reținerii gazului în ALR și BC

Modelul tipic de variație a reținerii totale a gazului în cele două tipuri de contactoare cu viteza superficială a gazului este prezentat în Fig. 3.4. Viteza superficială a gazului (U_G) este raportată la aria secțiunii transversale totale a coloanei. Reținerea totală a gazului se intensifică, în ambele reactoare, pe măsura creșterii vitezei superficiale a gazului. Nu s-a observat o influență semnificativă a raportului A_d/A_r , cel puțin în condițiile experimentale studiate în această lucrare (Fig. 3.3). Valorile reținerii totale a gazului au fost similare în ambele reactoare.

În funcție de debitul de gaz și din observațiile vizuale au fost determinate regimurile de curgere specifice ale contactoarelor pneumatice. Deoarece dimensiunile coloanei nu au permis valori ale $U_G > 0,05$ m/s, în ambele reactoare s-a putut detecta doar regimul omogen de curgere. Având la bază datele din literatură la valori U_G mai mari decât cele studiate, se poate observa apariția regimului de tranziție și regimulului eterogen (Fig. 3.4).

Fig. 3.6 prezintă variația reținerii gazului în zona ascendentă cu viteza superficială a gazului, la diferite rapoarte A_d/A_r . Reținerea gazului în zona ascendentă se intensifică odată cu micșorarea valorii raportului A_d/A_r . Dacă secțiunea de curgere în zona ascendentă se diminuează, viteza lichidului crește și deci timpul de staționare a fluidelor se diminuează (reținerea gazului scade). Prin urmare, aria interfacială dintre gaz și lichid și coeficienții de transfer de masă se vor micșora corespunzător.



Fig. 3.3. Dependența reținerii totale a gazului în ALR de viteza superficială a gazului la diferite rapoarte A_d/A_r ($h_b=0,2$ m; $h_t=0,066$ m; $H_p=0,4$ m)

3.3.1.2. Efectul geometriei reactorului asupra reținerii gazului în ALR

Conform datelor experimentale prezentate în această lucrare, s-a observat că reținerea gazului în zona ascendentă în ALR a fost în mod cert influențată de viteza superficială a gazului și caracteristicile geometrice ale reactorului, fapt ce face posibilă stabilirea unei corelații care să ia în considerare acești factori. Având la bază datele experimentale obținute în această lucrare și ținând cont și de informațiile și corelațiile din alte studii ale autorilor: Gavrilescu și colab. (1998e), Gouveia și colab. (2003), Kilonzo și colab. (2006), Merchuk și colab. (1994), Siegel și colab. (1986), s-a elaborat o corelație matematică pentru predicția reținerii gazului în zona ascendentă. Rezultatele experimentale, și corelarea acestora cu Eq. (3.15) (linia) sunt reprezentate grafic în Fig. 3.11.



Fig. 3.4. Dependența reținerii totale a gazului în BC și ALR de viteza superficială a gazului și compararea cu datele din literatură (h_b =0,2 m; h_t =0,066 m; H_p =0,4 m)



Fig. 3.6. Efectul vitezei superficiale a gazului asupra reținerii gazului în zona ascendentă la diferite rapoarte A_d/A_r ($h_b=0,2$ m; $h_t=0,066$ m; $H_p=0,4$ m)



Fig. 3.11. Compararea reținerii gazului în zona ascendentă în ALR cu datele experimentale din literatură și Eq. (3.15) (condiții experimentale: *h_b*=0,05 m; *h_t*=0,21 m; *H_p*=0,4 m; *V_L*=8 L; *A_d/A_r*=0,666)

$$\varepsilon_{Gr} = 0.42 U_{Gr}^{0.71} \left(\frac{D_{ed}}{D_{er}} \right)^{-0.17} \left(\frac{h_b}{D_{er}} \right)^{-0.1}$$
(3.15a)
$$\varepsilon_{Gr} = 0.42 U_{Gr}^{0.71} \left(\frac{h_b}{D_{er}} \right)^{-0.1}$$
(3.15b)

unde: D_{er} – diametrul echivalent al zonei ascendente, $D_{er} = \frac{2Ll}{(L+l)}$ (m); D_{ed} – diametrul echivalent al zonei descendente; ε_{Gr} - reținerea gazului în zona ascendentă (-); U_{Gr} – viteza superficială a gazului raportată la aria sectiunii transversale a zonei ascendente (m/s).

Dependența reținerii gazului de viteza superficială a gazului în reactorului gaz-lift este exprimată printr-o funcție putere de forma: $\varepsilon_{Gr} = \alpha \ U_{Gr}^{\beta}$ unde: $\alpha = 0,42$ și $\beta = 0,71$ cu R²=0,982. Raportul A_d/A_r și raportul D_{ed}/D_{er} prezintă o influență relativ mică asupra reținerii gazului. Dacă acești termeni sunt neglijați atunci Eq. (3.15a) ia forma Eq. (3.15b).

De regulă, ε_{Gr} crește odată cu scăderea raportului A_d/A_r , dar acest lucru depinde și de geometria reactorului. În condițiile studiate ($h_b=0.05$ m, $h_t=0.21$ m, $H_p=0.4$ m, $V_L=8$ L) raportul A_d/A_r nu a exercitat o influență semnificativă asupra reținerii gazului, fapt ce contrazice rezultatele obținute în Fig. 3.6, dar unde condițiile de lucru au fost diferite ($h_b=0.2$ m; $h_t=0.066$ m; $H_p=0.4$ m). Parametrul care a influențat în mod semnificativ reținerea gazului a fost raportul spațial de bază ($B=h_b/D_{er}$). Exponentul termenului *B* este negativ, indicând o creștere a ε_{Gr} odată cu scăderea h_b . Datele experimentale au fost correlate cu success aplicând Eq. (3.15).

3.3.2. Coeficientul volumic total de transfer de masă

Valorile coeficientului volumic total de transfer de masă al oxigenului din fază gazoasă în fază lichidă, $k_L a$ în funcție de viteza superficială a gazului raportată la aria secțiunii transversale totale a gazului în coloana cu barbotare și reactorul gaz-lift sunt prezentate în Fig. 3.16.



Fig. 3.16. Dependența $k_L a$ de U_G în ALR și BC (a) ALR vs. BC - date experimentale din prezenta lucrare; (b) compararea datelor experimentale cu datele din literatură la valori mai mari ale U_G

Coeficientul volumic total de transfer de masă al oxigenului din fază gazoasă în fază lichidă, k_La crește odată cu mărirea aportului de fază gazoasă în reactor, exprimat ca viteză superficială. O creștere a vitezei superficiale a gazului intensifică amestecarea lichidului, cauzând o creștere a cantității de gaz prezentă în zona ascendentă și, în consecință o creștere a suprafeței interfaciale de transfer de masă. De asemenea se poate observa că nu există diferențe semnificative între valorile k_La obținute în ALR și BC, dar pentru $U_G > 0.02$ m/s există o ușoară tendință de creștere a k_La în BC. Aceasta se poate explica prin faptul că în reactoarele gaz-lift viteza de circulație a lichidului crește odată cu creșterea debitului de gaz, astfel la valori mai mari ale U_G , această creștere a vitezei lichidului induce o scădere a reținerii gazului. Mai mult, aria interfacială gaz-lichid este determinată de variația vitezei de circulație a fazei lichide, ca o consecință a faptului că acest parametru hidrodinamic afectează reținerea gazului și distribuția dimensiunii bulelor de gaz.

Concluzii

În acest capitol, s-a analizat performanța celor două contactoare pneumatice (ALR și BC) cu secțiune rectangulară, din punct de vedere al comportării hidrodinamice și a transferului de masă (parametrii relevanți pentru absorbție). Acest studiu a arătat că geometria reactorului ALR are o influență puternică asupra performanței sale (chiar și pentru gaze cu solubilitate scăzută în apă, precum O₂).

Studiile au permis formularea următoarelor concluzii:

- reținerea totală a gazului crește odată cu creșterea vitezei superficiale a gazului în ambele reactoare;

- valorile reținerii totale a gazului au fost similare în ambele reactoare;

- nu s-a observat o influență semnificativă a raportului A_d/A_r asupra reținerii totale a gazului în ALR, cel puțin în condițiile experimentale studiate în această lucrare;

- reținerea totală a gazului a fost corelată cu succes cu mărimi geometrice aplicând diferite relații empirice din literatura de specialitate, în timp ce valorile ε_{Gr} obținute în ALR nu au putut fi corelate cu datele din literatură; astfel, o nouă relație matematică a fost propusă pentru predicția ε_{Gr} în ALR ținând cont de influența unor parametri geometrici;

- ε_{Gr} în ALR se intensifică dacă distanța de la baza reactorului la partea inferioară a șicanei, h_b se micșorează, deoarece lichidul în curgere va întâmpina restricții majore în zona de bază a sistemului, care afectează intensitatea eliberării bulelor de gaz, în timp ce acest parametru nu influențează în mod semnificativ reținerea totală a gazului;

- efectul h_t (înălțimea dintre partea superioară a șicanei și nivelul lichidului) este neglijabil asupra ε_{Gr} în ALR la o valoare constantă h_b , în timp ce reținerea totală a gazului crește odată cu scăderea h_t ;

- valorile cele mai mari ale ε_{Gr} în ALR au fost obținute în următoarele condiții experimentale: $h_b=0,05$ m, $h_t=0,21$ m, $H_p=0,4$ m și valori diferite ale raportului A_d/A_r ; în aceste condiții raportul A_d/A_r nu a influențat reținerea gazului;

- în aceleași condiții de operare, valorile $k_L a$ obținute în ALR și BC au fost similare la viteze relativ mici și moderate ale vitezei superficiale ale gazului;

- viteza superficială a lichidului în zona ascendentă crește odată cu creșterea vitezei superficiale a gazului.

Datele experimentale au pus în evidență faptul că viteza superficială a gazului și geometria reactorului influențează semnificativ reținerea gazului și coeficienții de transfer de masă. Astfel se poate concluziona că analiza și descrierea comportării reactoarelor gazlift implică cunoașterea parametrilor hidrodinamici, a coeficienților de transfer de masă și a configurației geometrice, factori ce sunt esențiali pentru proiectarea, operarea și transpunerea la scară a acestor tipuri de contactoare.

CAPITOLUL 4

STUDII PRIVIND ABSORBȚIA FIZICĂ A *CO*² ÎN APĂ ÎN REACTOARE GAZ-LIFT (ALRs) ȘI COLOANE CU BARBOTARE (BCs)

4.1. Scopul și importanța cercetării

Acest studiu își propune să demonstreze aplicabilitatea contactoarelor pneumatice (cu un accent deosebit asupra ALR), ca absorbere integrate în tehnologia HPWS.

Datorită construcției simple și exploatării facile, la care se adaugă avantajele unei amestecări și circulații relativ intense a fazelor, cu un consum de energie redus, viteze mari de transfer de masă și căldură, costuri reduse, reactorul gaz-lift se bucură de o atenție din ce în ce mai mare, atât ca obiect de studiu, din punct de vedere al fenomenelor de transfer de proprietate, cât și pentru utilizarea în practica industrială (Chisti, 1989; Cozma și Gavrilescu, 2010b; Gouveia și colab., 2003; Gourich și colab., 2005). Astfel au aplicate cu succes la remedierea diferitelor medii contaminate. Pe de altă parte, tehnologia HPWS este cunoscută ca fiind una dintre cele mai simple metode aplicate la tratarea biogazului pentru reținerea dioxidului de carbon, fiind considerată și prietenoasă pentru mediul înconjurător, implicând o simplă dizolvare a gazelor în apă. Astfel, prin combinarea tehnologiei HPWS cu avantajele reactoarelor gazlift s-a obținut o metodă eficientă de decontaminare a fluxurilor poluate cu CO_2 . Acesta este primul studiu ce vizează aplicarea procesului fizic de spălare a gazelor cu apă, în reactoare de tipul gaz-lift.

Reactoarele gaz-lift sunt contactoare eficiente pentru sistemele eterogene gaz-lichid, care pot fi aplicate cu succes pentru absorbția fizică a oxigenului, lucru ce a fost deja demonstrat în capitolul anterior.

Există relativ numeroase studii ce vizează performanțele ALRs sau BCs în diferite domenii, dar nu există studii ce privesc aplicarea acestor două reactoare la îndepărtarea CO_2 din fluxurilor contaminate (în particular, biogaz) folosind procesul de absorbție fizică a gazelor în apă. De aceea, un alt obiectiv al studiului de față este de a evalua și compara performanța unor astfel de reactoare prin prisma timpului necesar pentru atingerea concentrației maxime a CO_2 în apă și a coeficienților de transfer masă.

4.2. Procedura experimentală privind absorbția CO2 în apă

Experimentele realizate în acest capitol au luat în considerare următorii parametri ce pot afecta eficiența procesului de absorbție a dioxidului de carbon în apă:

- geometria distribuitorului de gaz;
- tipul de contactor pneumatic (ALR vs. BC);
- raportul A_d/A_r ;
- înălțimea de la baza reactorului la partea inferioară a șicanei, *h_b*;
- înălțimea de la partea superioară a șicanei și nivelul lichidului, h_i;
- înălțimea șicanei;
- viteza superficială a gazului.

Mecanismul transferului de masă poate fi interpretat cu ajutorul modelului celor două filme, discutat în Capitolul 2 al tezei de doctorat. În studiul nostru, se consideră că rezistența filmului lichid limitează transferul de masă. S-a presupus amestecarea perfectă a fazei lichide în ambele reactoare. Deoarece rezistența la transferul de masă este concentrată în filmul de lichid, coeficientul local de transfer de masă raportat la faza lichidă, $k_L a$ este egal cu coeficientul global de transfer de masă, $K_L a$.

Un amestec de CO_2 /aer într-un raport al volumelor de 50:50, similar cu concentrația de CO_2 ce se poate găsi în compoziția biogazului, a fost folosit ca flux de alimentare cu gaz, în timp ce apa distilată a fost folosită ca absorbant. După absorbția dioxidului de carbon, s-a considerat oportună desorbția gazului și regenerarea solventului (apa), cu scopul de a fi reutilizat. Deoarece procesul de desorbție cu aer a necesitat o perioadă îndelungată de timp (> 24 h) fără a obține o îndepărtare completă a dioxidului de carbon, s-a decis să se înlocuiască apa la fiecare experiment. Experimentele au fost conduse în sistem discontinuu în raport cu faza lichidă și continuu în raport cu faza gazoasă, la presiune atmosferică și temperatura camerei.

Amestecul de gaz CO_2 / aer s-a obținut prin introducerea concomitentă a CO_2 pur și a aerului în reactor prin tuburi de polietilenă. Prin reglarea debitelor cu ajutorul unor rotametre calibrate s-au obținut concentrațiile de gaz dorite. Un volum cunoscut de apă distilată a fost introdus direct în reactor la începutul fiecărui experiment. Conductivitatea electrică inițială a apei distilate a fost măsurată la fiecare început de experiment și a variat între 1.2 - 2 μ S/cm. Calitatea bună a apei distilate reduce o parte din erorile experimentale din acest punct de vedere. Faza gazoasă este introdusă în reactor la baza zonei ascendente. În acest scop s-au utilizat două tipuri de distribuitoare de gaz: țeavă perforată și placă poroasă. Cea mai mare parte a experimentelor s-au realizat utilizând barbotorul placă poroasă.

Variația concentrației de CO_2 în timp în faza lichidă a fost determinată prin analiza probelor lichide prelevate la intervale regulate de timp din diferite zone ale reactorului. Concentrația finală a dioxidului de carbon în faza lichidă a fost determinată prin măsurarea directă a conductivității electrice a soluției cu ajutorul unui conductometru (model Cond 315i/SET, WTW, Germany). Dimensiunile geometrice a reactorului nu au permis o termostatare perfectă, astfel încât s-au utilizat în reprezentările grafice concentrații normate prin corecții de temperatură.

4.3. Rezultate și discuții

4.3.2. Influența geometriei distribuitorului de gaz asupra absorbției CO_2 în apă în ALR și BC

Dispersarea gazului se efectuează prin cel puțin două sisteme de distribuție (Gavrilescu, 1997a): *sisteme statice*, care produc doar barbotarea gazului, construite din plăci poroase sau perforate, duze, țevi perforate și *sisteme dinamice*, utilizate pentru distribuția simultană a gazului și a fazei lichide (sistem injector, sistem ejector, sistem Venturi). Unele studii au arătat că geometria distribuitorului de gaz nu prezintă o influență majoră asupra performanței ALR comparativ cu BC, datorită circulației specifice a sistemului de dispersie (Gavrilescu, 1997a; Šijački et al., 2010).

Distribuitorul tip ţeavă perforată

O serie de experimente au vizat testarea influenței distribuitorului tip țeavă perforată asupra performanței celor două reactoare. Probele au fost prelevate din diferite zone ale reactorului. Următorii parametri au fost menținuți constanți în timpul desfășurării experimentelor: $A_d/A_r = 1$, $H_p = 0,4$ m, $h_b = 0,2$ m, $h_t = 0,21$ m, $V_L=10$ L, debit total de gaz, GFR de 1000 L/h, concentrația de CO_2 de 50% vol.

S-a presupus o amestecare perfectă a fazei lichide din moment ce valorile concentrației de CO_2 în apă au fost similare indiferent de zona de prelevare a probelor. Variația concentrației de CO_2 normată (adimensională) în timp a arătat că reactorul gaz-lift oferă o eficiență mai bună a procesului de absorbție, deoarece timpul în care se atinge concentrația de saturație este mai mic comparativ cu cel din BC (Fig. 4.2 c).

Distribuitorul tip placă poroasă

Păstrând aceleași condiții de operare ca în experimentele precedente, respectiv: $A_d/A_r = 1$, $H_p = 0,4$ m, $h_b = 0,2$ m, $h_t = 0,21$ m, $V_L=10$ L, GFR=1000 L/h, concentrația de CO_2 de 50% vol., s-a analizat performanța celor două contactoare în prezența barbotorului placă poroasă.

Variația concentrațiilor normate ale CO_2 în timp a arătat că distribuitorul placă poroasă influențează într-o măsură mai mare performanța BC comparativ cu ALR (Fig. 4.5). În plus, valorile k_La din coloana cu barbotare ($k_La = 0,012 \text{ s}^{-1}$) sunt mai mari decât cele obținute în ALR în aceleeași condiții de lucru ($k_La = 0,01044 \text{ s}^{-1}$).





Fig. 4.2. Variația concentrației de CO₂ în timp utilizând distribuitorul tip țeavă perforată în ALR şi BC Concentrația de CO₂ în faza lichidă a fost determinată prin prelevarea de probe din diferite zone ale reactorului: (a) ALR: robinet 2 – locație intermediară în zona ascendentă şi robinet 3' –partea superioară a zonei descendente; (b) BC: robinet 2 și robinet 3'; (c) ALR vs. BC



Fig. 4.5. Variația concentrației de CO₂ în timp utilizând distribuitorul tip placă poroasă în ALR și BC

În general, distributoarele de gaz cu pori mici (plăcile poroase) asigură dispersarea fină a gazului. Dimensiuni ale bulelor de gaz foarte mici generează valori mai mari ale ariei interfaciale specifice gaz-lichid, ce vor conduce la o intensificare a transferului de masă. Putem afirma că utilizarea acestui tip de distribuitor asigură și amestecarea mult mai uniformă a fazei lichide, iar transferul de masă este mai intens în cazul coloanelor cu barbotare. Pentru toate studiile următoare se va lucra cu distribuitorul placă poroasă.

4.3.3. Influența raportului A_d/A_r asupra absorbției CO_2 în apă

Diferite valori ale raportului A_d/A_r ($A_d/A_r = 0,666$; 1; 3) au fost obținute prin schimbarea diametrului echivalent al zonei ascendente, care implică în același timp și schimbarea diametrului zonei descendente (acest lucru s-a realizat efectiv prin schimbarea poziției șicanei în reactorul gaz-lift). Concentrația de saturație a dioxidului de carbon în apă se atinge într-un timp mai scurt la valori mai mici ale raportului A_d/A_r . Valorile coeficienților de transfer de masă k_La au fost: 0,0114 s⁻¹ pentru $A_d/A_r=0,666$; 0,01125 s⁻¹ pentru $A_d/A_r=1$; 0,00787 s⁻¹ pentru $A_d/A_r=3$. Valori mai mici ale raportului A_d/A_r (secțiunea de curgere în zona ascendentă se mărește) conduc la o creștere a reținerii gazului, fapt ce implică o creștere a ariei interfaciale dintre gaz și lichid și deci o creștere evidentă a vitezei transferului de masă. Dacă secțiunea de curgere în zona ascendentă se diminuează, viteza lichidului crește, iar timpul de staționare a fluidelor se diminuează (reținerea gazului scade). Prin urmare $k_L a$ se va micșora corespunzător la valori mari ale raportului A_d/A_r , după cum s-a observat și în studiile noastre pentru raportul $A_d/A_r=3$.



Fig. 4.6. Variația concentrației de CO_2 în timp la diferite valori ale raportului A_d/A_r $(H_p = 0,4 \text{ m}; h_b = 0,2 \text{ m}; h_t = 0,066 \text{ m}; V_L=8 \text{ L}; \text{ GFR}=600 \text{ L/h}; CO_2 50\% \text{ vol.})$

4.3.6. Efectul vitezei superficiale a gazului asupra performanțelor celor două contactoare

Concentrația de CO_2 în apă și valorile k_La au fost aproape similare, la diferite debite ale gazului, respectiv, viteze superficiale. Acest lucru este evident, deoarece s-a obținut deja o amestecare intensă a fazei lichide la un debit de 600 L/h. Creșterea debitului de gaz nu va îmbunătăți performanța sistemului. În plus, nu are nici un sens să se mărească debitul de gaz din moment ce consumul de energie va fi mult mai mare. Rezultatele noastre contrazic unele studii din literatura de specialitate, unde s-a obținut o creștere a valorilor k_La odată cu creșterea debitului de gaz, posibil din cauza modului de exprimare a vitezei superficiale a gazului.





Fig. 4.12. Compararea performanței ALR și BC la diferite valori ale vitezei superficiale a gazului raportată la aria secțiunii transversale totale a coloanei

 $(A_d/A_r = 0,666; H_p = 0,4 \text{ m}; h_b = 0,05 \text{ m}; h_t = 0,21 \text{ m}; V_L = 8 \text{ L}; CO_2 50\% \text{ vol.})$

Concluzii

Acest studiu aduce ca element de noutate aplicarea reactoarelor gaz-lift la tratarea fluxurilor gazoase ce conțin dioxid de carbon prin absorbția fizică în apă. Deși datele experimentale au demonstrat o bună performanță a reactoarele gaz-lift utilizând distribuitorul de gaz tip țeavă perforată, superioară BC, rezultatele s-au fost modificat în favoarea BC atunci când s-a utilizat distribuitorul placă poroasă.

Principalele concluzii ale acestui studiu sunt:

- utilizarea distribuitorului placă poroasă a condus la o intensificare a amestecării fazei lichide și a transferului de masă în cazul coloanelor cu barbotare, performanța acestora apropiindu-se de cea a reactoarelor gaz-lift;

- schimbarea poziției șicanei nu a exercitat o influență majoră asupra coeficienților de transfer de masă atunci când $A_d/A_r = 0,666$; 1. Totuși, micșorând mai mult secțiunea de curgere în zona ascendentă (valori mai mari ale raportului A_d/A_r), performanța reactorului scade, valorile $k_L a$ fiind mult mai mici la $A_d/A_r = 3$;

- valorile $k_L a$ au fost mai puțin dependente de debitul de gaz, cel puțin în condițiile de lucru din cadrul acestui studiu, ceea ce contrazice unele date experimentale din literatura de specialitate dar și datele prezentate în Capitolul 3 al tezei unde s-a obținut o creștere liniară a $k_L a$ (O₂) odată cu creșterea debitului de gaz;

- dacă în cazul sistemului aer-apă geometria zonei de bază și a zonei de separare (diferite valori ale h_b și h_t) a reactorului au arătat o influență majoră asupra reținerii gazului, în cazul sistemului CO_2 -aer-apă unele date au fost contradictorii, fapt ce a îngreunat luarea unei decizii în acest sens. Pentru studii viitoare propunem ca experimentele să se efectueze în condiții mult mai apropiate de cele ale unui sistem la scară industrială. Considerăm că datele vor fi mult mai relevante la volume mai mari de lichid, respectiv la înălțimi mai mari ale reactorului;

- parametrul hidrodinamic ce diferențiază net reactoarele gaz-lift de coloanele cu barbotare este viteza de circulație a fazei lichide, aceasta fiind cu cel puțin un ordin de mărime superioară celei din coloanele cu barbotare în condiții de operare similare. Astfel, coloanele cu barbotare sunt mult mai indicate pentru a fi folosite în sistem discontinuu.

Pentru atingerea celei mai bune performanțe reactorul gaz-lift trebuie să aibă următoarea geometrie: $H_p = 0.4$ m; $h_b = 0.2$ m; $h_t = 0.21$ m; $A_d/A_r = 1$; $V_L = 10$ L; $H_L = 0.833$

m. În aceste condiții cantitatea de CO_2 absorbită pe unitatea de volum este aproape egală cu cea a coloanei cu barbotare. Cu alte cuvinte, coeficientul volumic de transfer de masă al CO_2 este aproape egal cu cel obținut în BC [ALR: k_La (CO_2) = 0,0101 s⁻¹ și BC: $k_La(CO_2)$ = 0,0107 s⁻¹].

CAPITOLUL 5

MODELAREA ȘI SIMULAREA TEHNOLOGIEI HPWS APLICATĂ PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA CALITĂȚII BIOGAZULUI

5.1. Scopul și importanța cercetării

În acest capitol s-a realizat o analiză amplă asupra performanței și eficienței procesului HPWS aplicat pentru îmbunătățirea calității biogazului (în special, prin absorbția CO_2), folosind contactoare pneumatice (BC și ALR), precum și coloanele cu umplutură, pe baza instrumentelor de modelare și simulare. Toate simulările au fost elaborate cu ajutorul softului comercial Aspen Plus[®].

Acuratețea oricărui proces de simulare depinde foarte mult de modelul termodinamic utilizat, care va furniza datele de bază pentru toate operațiile unitare (Becks și Koller, 1999). De aceea, o selecție corectă și atentă a modelului termodinamic în timpul procesului de simulare în condițiile date trebuie să se facă înainte de a lua decizii tehnice care necesită un grad înalt de precizie în calcule (Suhendra, 2007).

Astfel înainte de stabilirea datelor de proces necesare simulării tehnologiei HPWS am elaborat un studiu amplu ce a vizat, în primul rând, realizarea unei baze de date cu solubilitatea dioxidului în apă în condițiile în care se testează diferite modele termodinamice și, respectiv stabilirea în final a celor mai performante modele dintre cele studiate.

5.3. Solubilitatea gazelor în apă - selectarea proprietăților termodinamice

Cercetările efectuate în acest subcapitol au contribuit la actualizarea și îmbunătățirea unor baze de date privind solubilitatea principalilor componenți ai biogazului în apă. Astfel s-au obținut date de echilibru între faze în sisteme binare ($CO_2 - H_2O$, $CH_4 - H_2O$, $H_2S - H_2O$, $N_2 - H_2O$, $O_2 - H_2O$) și cuaternare ($CO_2 - CH_4 - H_2S - H_2O$) aplicând diferite modele termodinamice incluse în softul **Aspen Plus**[®]. Rezultatele obținute au fost validate cu ajutorul datelor experimentale din literatura de specialitate. În acest rezumat se prezintă doar datele de echilibru în sistemului binar $CO_2 - H_2O$.

5.3.1. Solubilitatea CO₂ în apă

Studiile din literatură arată că solubilitatea CO_2 în apă crește cu creșterea presiunii și scăderea temperaturii (Calix et al., 2008). Diferite modele termodinamice au fost aplicate pentru a calcula solubilitatea CO_2 în apă, iar valorile obținute sunt comparate cu datele experimentale atent selectate din literatura de specialitate în urma realizării unui studiu critic care a stabilit coerența și corectitudinea acestora. Rezultatele privind solubilitatea dioxidului de carbon în apă funcție de presiune și la diferite temperaturi cuprinse între 10 și 35 °C sunt raportate în Fig. 5.4. În aceeași figură sunt comparate rezultatele obținute prin aplicarea diferitelor modele termodinamice (UNIQUAC, NRTL, NRTL-RK, UNIQ-RK, ELECNRTL și PSRK) la presiuni cuprinse între 0,5 și 37,19 bari.

Conform rezultatelor din Fig. 5.4 s-a constatat că:

- modelele **UNIQUAC** și **NRTL** nu au asigurat o bună concordanță cu datele experimentale la presiuni mai mari de 10 bari;

- modelele **NRTL-RK**, **UNIQ-RK** și **ELECNRTL** au fost în acord cu datele experimentale în toate condițiile considerate;

- după cum era de așteptat, modelul **PSRK**, ce este un model total de predicție, a arătat unele deviații față de datele experimentale în comparație cu celelalte modele aplicate.

Modelele **NRTL** și **UNIQUAC** sunt adecvate pentru presiuni de până la 10 bari, fără să includă regiunea critică. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că aceste modelele sunt guvernate de legea ideală a gazelor ce poate fi aplicată la modelarea amestecurilor de gaze la presiuni mici, de până în 10 bari. La presiuni moderate (mai mari de 10 bari) sunt recomandate ecuațiile de stare Redlich Kwong-EOS. Redlich Kwong-EOS poate calcula proprietățile termodinamice pentru faza de vapori pentru metodele **UNIQ-RK**, **NRTL-RK** și **ELECNRTL**.

Informațiile și datele obținute cu ajutorul modelelor termodinamice ce au fost aplicate pentru calculul solubilității gazelor în apă la diferite temperaturi și presiuni reprezintă o bază fundamentală pentru continuarea unor cercetări (de exemplu, simularea procesului HPWS aplicat pentru îmbunătățirea biogazului, cu scopul de a stabili principalii factori care influențează performanța procesului).





Fig. 5.4. Solubilitatea *CO*₂ în apă (compararea rezultatelor cu datele din literatură) (a) 10°C; (b) 15°C; (c) 20°C, (d) 25°C; (e) 35°C

5.4. Simularea procesului de absorbție fizică aplicat pentru îmbunătățirea calității biogazului

5.4.1. Transpunerea la scară a tehnologiei HPWS cu posibilitatea regenerării și recirculării apei. Studii de echilibru

5.4.1.1. Descrierea procesului și fluxului tehnologic

Parametrii de operare ai studiului de caz au fost stabiliți pe baza datelor disponibile în literatura de specialitate (Tabelul 5.6). Reprezentarea schematică a procesului de absorbție cu regenerarea și recircularea apei este prezentată în Fig. 5.12. Există două abordări principale pentru modelarea coloanelor de absorbție și stripare în programul **Aspen Plus**®: abordări ce vizează studii de echilibru (*equilibrium model*) și de dimensionare (*rate-based* model). În acest studiu s-au utilizat ambele abordări. Modelul **NRTL** a fost folosit pentru a descrie procesul de absorbție fizică. Coloana de absorbție și coloana de stripare au fost modelate în **Aspen Plus**® folosind modulele Radfrac fără condensator și reboiler.

5.4.1.3. Studii de echilibru – influența parametrilor de operare

Studiile de echilibru au vizat elucidarea principalilor parametri de operare (ce nu au fost studiați la scară de laborator: consumul de apă, numărul de trepte teoretice, presiunea în absorber, presiunea în vasul de expansiune (separatorul de gaz), consumul de apă recirculată, temperatura în absorber) asupra performanței procesului HPWS. Rezultatele sunt exprimate în termeni ce vizează eficiența procesului, precum: îmbogățirea biogazului cu metan, pierderea de metan, îndepărtarea dioxidului de carbon și hidrogenului sulfurat.

În principiu, o instalație de tratare a biogazului ce utilizează tehnologia HPWS constă într-o coloană de absorbție (ABSORBER) pentru spălarea gazelor, un vas de expansiune (FLASH) pentru recuperarea metanului și o coloana de desorbție (STRIPPER) pentru regenerarea apei.

După ce a fost comprimat la o presiune de 10 bari (COMP-1, COMP-2) biogazul este introdus pe la partea inferioară a coloanei în timp ce absorbantul - apa se introduce pe la partea superioară a coloanei (ABSORBER). Fluxul de apă bogat în CO_2 dizolvat se transferă pe la partea inferioară a coloanei într-un vas de expansiune (FLASH) unde presiunea este redusă la 3 bari.

Parametri de operare	Unități de măsură	Date de intrare și ieșire preluate din literatura de specialitate	Date de intrare și rezultatele studiului de caz (modelul NRTL)
CH ₄ /CO ₂	% vol.	55-65/35-45	60/38,97
H ₂ S	ppm	100-2000	300
N ₂ /O ₂	% vol.	-	0,5/0,5
P _{absorber} (presiunea în coloana de absorbție)	bar	8-10	10
T _{absorber} (temperatura în coloana de absorbție)	°C	20	20
T _{stripper} (temperatura în coloana de stripare)	°C	20	20
Capacitatea instalației (GFR)	Nm ³ /h	150-2000	500
Make-up water (WFR) (debitul de			
apă ce a fost înlocuit datorită	kα/h	500-5000	2000
evaporării apei de proces ce reprezintă	K5/11	500 5000	2000
2% din WPA)	2.2.2.		10.5.5
AFR (debitul de aer)	Nm ³ /h	-	1000
WPA (debitul de apă recirculat)	m ³ /h	-	82,465
	kg/h	-	82367
P _{flash} (presiunea în vasul de expansiune)	bar	2-4	3
P _{stripper} (presiunea în coloana de stripare)	bar	1	1
Numărul de trepte teoretice	-	-	7
L/G _{Abs}	vol-based	0.2	0,169
V _{WFR} /V _{GFR}	vol-based	0,0015-0,0045	0,004
V _{WFR} /V _{WPA}	vol-based	-	0,0242
V _{WPA} /V _{GFR}	vol-based	0,197	0,165
V _{AFR} /V _{GFR}	vol-based	2	2
	Rezultate		
CH ₄ Recirc. [%]		-	93,88
CO_2 Recirc. [%]		-	38
$CO_2 \operatorname{RE}[\%]$		>97	97,43
M% (pierderea de metan)	ът 3/1	<2	0,313
Debitul total de biogaz tratat	Nm ² /n	-	309,36
Biogaz tratat (PG)	Fracții molare	<0.02	0.0102
	-	<0,02	0,0105
	-	<u><0,97</u>	0,900
N.	-		0,00037 ppm
\mathbf{N}_2	-	0,01-0,033	0,0113
	-	0,0009-0,0078	0,00974
Emisii din coloana de strinare (SC)	Fractij molare		0,0025
CO ₂	i rucții inolure	_	0.157
CH4		0.0007-0.004	0.00077
H ₂ S	1 1	20-90 ppm	123 npm
N ₂	1	0,6-0.7	0,647
0,	1	0,16-0,19	0,171
H ₂ O	1	-	0,0231

Tabel 5.6. Specificații pentru studiul de caz (calcule de echilibru)



Fig. 5.12. Modelul Aspen Plus® pentru simularea unei instalații de tratare a biogazului bazată pe tehnologia HPWS cu regenerarea și recircularea apei

Gazul eliberat în vasul de expansiune se recirculă la coloana de absorbție (GAS-REC) prin amestecarea cu biogazul la intrarea în compresor (MIXER). Astfel pierderile de metan sunt minimizate. După vasul de expansiune, soluția apoasă (RICH-SOL) se trimite la coloana de desorbție (STRIPPER) unde cu ajutorul aerului (AFR=1000 Nm³/h) și la presiune atmosferică are loc eliberarea CO_2 și hidrogenului sulfurat din apă. În cele din urmă, apa se recirculă (LIQ-REG) la coloana de absorbție. Fluxul de gaz de la coloana de absorbție conține 96,6% metan, 1% CO_2 , 0,006 ppm H_2S , 1,1% N₂ și 0,974% O₂. Pierderile de metan sunt foarte mici de aproximativ 0,313%.

Studiile de echilibru au permis formularea următoarelor concluzii:

- creșterea numărului de trepte teoretice crește capacitatea de absorbție a gazelor în apă, dar vor crește și costurile de fabricație și întreținere, deoarece un număr mai mare de trepte implică o coloană cu dimensiuni mai mari; s-a observat că, la un numar de 10 trepte teoretice compoziția biogazului final a devenit constantă;

- creșterea raportului L/G (debit total de apă/debit total de biogaz) [m³ H₂O/Nm³ biogaz], a îmbunătățit calitatea biogazului, dar în același timp, a condus la o creștere a pierderii de gaz metan;

- capacitatea de absorbție a sistemului a crescut odată cu creșterea cantității de apă proaspătă adaugată;

- creșterea presiunii în absorber a condus la o creștere a cantității de metan din compoziția biogazulului final și a eficienței de îndepărtare a CO_2 dar și la o scădere a pierderilor de metan; cu toate acestea, o creștere a presiunii va crește și consumul de energie necesar comprimării și răcirii gazelor;

- pierderile de metan sunt importante atât din punctul de vedere al protecției mediului cât și din punct de vedere economic: de aceea acestea trebuie menținute la valori cât mai mici posibile;

- consumul de energie este un factor important pentru stabilirea presiunii optime în vasul de expansiune, deoarece consumul de energie și pierderile de metan cresc odată cu creșterea presiunii în vasul de expansiune;

- gazele inerte (oxigenul și azotul) nu pot fi eliminate din biogaz folosind tehnologia HPWS;

- prezența N₂ reduce conținutul de metan din compoziția biogazului final;

- concentrația de H_2S din compoziția biogazului final a fost mai mică de 1 ppm, aproape în toate condițiile studiate.

5.4.3. Simularea unei coloane cu umplutură cu funcționare în contracurent pentru eliminarea CO_2 din amestecuri de gaze prin absorbție în apă

În acest subcapitol s-a simulat și s-a comparat eficiența unei coloane cu umplutură cu cea a contactoarelor pneumatice, aplicând modelul *rate-based* pe baza coeficienților volumici totali de transfer de masă ai dioxidului de carbon și ai oxigenului, păstrând aria secțiunii transversale a coloanei cu umplutură egală cu cea a contactoarelor pneumatice (0,012 m²).

Specificațiile inițiale pentru modelul rate-based sunt listate în Tabelul 5.12.

Unitatea de operare	Aspen Plus® Block	Specificații
Absorber	RadFrac	- Tipul de calcul: Rate-Based
Striper		- 2 segmente
_		- Tipul de umplutură: inele PALL; vendor: RASCHIG;
		dimensiuni: 15 mm; material: plastic
		- Înălțimea secțiunii umpluturii: 0,5 m
		- Diametrul secțiunii: 0,12 m
		- Metoda de calcul a coeficienților de transfer de masă:
		Onda și colab. (1986), Billet și Schultes (1993)
		- Metoda de calcul a ariei interfaciale: Onda și colab.
		(1986), Billet și Schultes (1993
		- Modelul de curgere: contracurent

Table 5.12. Caracteristicile unităților de operare în Aspen Plus® (modelul Rate-Based)

5.4.3.4. Compararea performanței coloanei cu umplutură cu BC și ALR prin analiza eficienței transferului de masă

Eficiența transferului de masă poate fi descrisă și analizată cu ajutorul coeficientului volumic de transfer de masă total, k_La . Astfel, valorile coeficienților k_La (CO_2) și k_La (O_2) obținute în coloana cu umplutură sunt comparate cu cele obținute în ALR și BC. Rezultatele acestor studii comparative sunt prezentate în Tabelul 5.16.

Modelul *rate-based* a fost validat prin calculul coeficienților de transfer de masă cu ajutorul unui alt software de modelare (VFF-FÜLLKÖRPER-SOFTWARE 2009) și utilizând alte corelații matematice decât cele valabile în Aspen Plus®, dar și prin compararea cu datele experimentale din literatura de specialitate.

Ținând cont de datele prezentate în Tabelul 5.16 se pot evidenția următoarele concluzii:

- configurația și modul de funcționare a celor trei tipuri de coloane este diferită: sistem continuu cu faza gazoasă/discontinuu cu faza lichidă (ALR, BC) și sistem continuu cu ambele faze și funcționare în contracurent (coloana cu umplutură);

- coeficientul volumic total de transfer de masă $k_{\rm L}a$ (s⁻¹) este strâns legat de aria interfacială specifică a (m² m⁻³): în cazul BC și ALR a se referă la suprafața specifică a bulelor în timp ce în cazul coloanei cu umplutură se referă la aria specifică (a_p) sau la aria udată (a_w) a umpluturii;

- în BC și ALR, valorile $k_L a$ (CO_2) depind de volumul inițial al lichidului, iar în coloana cu umplutură valorile $k_L a$ (CO_2) cresc odată cu creșterea vitezei superficiale a lichidului;

- în toate cele trei contactoare valorile $k_L a$ (CO_2) nu au fost influențate de viteza superficială a gazului ceea ce contrazice unele date experimentale din literatura de specialitate, unde s-a observat, de regulă, o creștere liniară a coeficienților de transfer de masă cu creșterea vitezei superficiale a gazului;

Tabel 5.16. Compararea coeficienților volumici totali de transfer de masă, $k_L a$ obținuți în coloana cu
barbotare, reactorul gaz-lift și coloana cu umplutură

Condiții de operare	Rezultate	Bibliografie
Coloană cu barbotare	$k = 0.014 c^{-1}$	
sistem aer-apă	$k_L a_{(O2)} = 0.014 \text{ s}$	Data
sistem CO ₂ -aer-apă	$k_L a_{(CO2)} = 0,00982$ s	Date
T=20°C, P=1 bar, V_L =8 L	$V_{10} = 10 I_{10} I_$	(lucronoc do fotă)
(sistem discontinuu cu faza lichidă)	$V_L = 10$ L: $K_L a_{(CO2)} = 0,0107$ S	(lucrarea de laça)
<i>GFR</i> =600 L/h; concentrația de CO_2 =50% vol.	$P_G/V_L = 138,33 \text{ KW/m}^2$	
Reactor gaz-lift		
sistem aer-apă	$k_L a_{(O2)} = 0,0131 \text{ s}^{-1}$	
sistem CO ₂ -aer-apă	$k_L a_{(CO2)} = 0,00972 \text{ s}^{-1}$	Date
T=20°C, P=1 bar, V_L =8 L		experimentale
(sistem discontinuu cu faza lichidă)	V_L =10 L: $k_L a_{(CO2)} = 0,0101 \text{ s}^{-1}$	(lucrarea de față)
<i>GFR</i> =600 L/h; $H_p = 0,4$ m; $h_b=0,2$ m; $h_t=0,06$ m;	$P_G/V_L = 115,22 \text{ kW/m}^3$	
$A_d/A_r=1$; $H_L=0,666$ m; concentrația de $CO_2=50\%$ vol.		
Coloană cu umplutură		
sistem CO ₂ -aer-apă		
concentrația de CO_2 =50% vol.	1 0.01222 -1	Date calculate cu
T=20°C, P=1 bar	$k_L a_{(O2)} = 0.01323 \text{ s}$	programul
(sistem continuu cu ambele faze)	$k_L a_{(CO2)} = 0.01239 \text{ s}$	Aspen Plus®
$A_t=0,012 \text{ m}; D_c=0,12 \text{ m}; h_p=0,5 \text{ m};$ Inele Pall de	$k_{L(CO2)} = 0,000178 \text{ m/s}$	(lucrarea de față)
plastic cu dimensiunea de 15 mm	$k_{L (O2)} = 0,000188 \text{ m/s}$	Modelul Onda
<i>L</i> =600 L/h, <i>GFR</i> =600 L/h		
$U_{\rm L} = 0,0147 \text{ m/s}; U_G = 0,0144 \text{ m/s}$		
Coloană cu umplutură		
sistem CO ₂ -aer-apă		Data aslaulata au
concentrația de CO_2 =50% vol.		
T=20°C, P=1 bar	$k_{L (O2)} = 0,000193 \text{ m/s}$	VEE
(sistem continuu cu ambele faze)	$k_{L(CO2)} = 0,0001799 \text{ m/s}$	ν ΓΓ- ΕΪΊΙ Ι ΚΆΡDED
Inele Pall de plastic cu dimensiunea de 15 mm		Modelul Onda
<i>L</i> =600 L/h; <i>GFR</i> =600 L/h		Modelul Olida
$U_L = 0,0147 \text{ m/s}; U_G = 0,0144 \text{ m/s}$		
Coloană cu umplutură	Inele Pall de plastic	
sistem CO_2 -CH ₄ - H_2 S-N ₂ -O ₂ - H_2O	$k_L a_{(CO2)} = 0,0115 \text{ s}^{-1}$	
<i>L</i> = 23,43 kg/s	$k_L a_{(O2)} = 0,0123 \text{ s}^{-1}$	
<i>GFR</i> =68,935 m ³ /h	Inele Rally de plastic	Dete coloulate cu
T=20°C, P=10 bari	$k_L a_{(CO2)} = 0,0086 \text{ s}^{-1}$	
(sistem continuu cu ambele faze)	$k_L a_{(O2)} = 0,0092 \text{ s}^{-1}$	
	Inele Pall metalice	Aspen Flus®
	$k_L a_{(CO2)} = 0,0139 \text{ s}^{-1}$	(Inclaica de laça) Modelul Orde
	$k_L a_{(O2)} = 0,0149 \text{ s}^{-1}$	Modelul Ollua
	Şei Intalox din ceramică	
	$k_L a_{(CO2)} = 0,013 \text{ s}^{-1}$	
	$k_L a_{(O2)} = 0,0137 \text{ s}^{-1}$	

- concentrația inițială a dioxidului de carbon nu a influențat valorile coeficienților de transfer de masă în coloana cu umplutură;

- coeficienții totali volumici de transfer de masă ai dioxidului de carbon și ai oxigenului obținuti în ALR, BC și coloana cu umplutură au același ordin de mărime (10^{-2}) ;

- coloana cu umplutură prezintă totuși valori relativ mai mari ale coeficienților de transfer de masă ai dioxidului de carbon comparativ cu cele obținute în ALR și BC; nu s-a observat nici o diferență între coeficientul de transfer de masă al oxigenului obținut în cele trei coloane.

Concluzii

Studiile de echilibru au demonstrat că biogazul poate fi îmbogățit în metan până la un conținut de 96,6% utilizând procesul HPWS la presiune de 10 bari și temperatură de 20°C. Principalii factori care pot influența eficiența unei instalații de tratare a biogazului au fost elucidați astfel încât se poate concluziona că o combinație optimă a parametrilor de proces trebuie să ofere cele mai bune rezultate în ceea ce privește conținutul de metan din gazul final, pierderile de metan și eliminarea CO_2 , ținând cont de consumul de energie și cantitatea de apă necesară pentru procesul de absorbție. Pentru proiectarea și dimensionarea coloanelor de absorbție sau pentru înțelegerea fenomenelor de transfer de masă sunt indicate studiile aplicând modelul *rate-based*.

Rezultatele acestui studiu demonstrează că sisteme analizate (ALR și BC) pot fi aplicate cu succes drept contactoare gaz-lichid pentru controlul poluării cu CO_2 .

CAPITOLUL 6 EVALUAREA IMPACTULUI ASUPRA MEDIULUI A TEHNOLOGIEI HPWS APLICATĂ PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA CALITĂȚII BIOGAZULUI PE BAZA ANALIZEI CONSUMULUI DE ENERGIE ȘI A CICLULUI DE VIAȚĂ

6.1. Scopul și importanța cercetării

Principalele obiective ale acestui studiu au constat în:

- evaluarea performanței energetice a tehnologiei **HPWS** aplicată la îmbunătățirea calității biogazului – datele necesare au fost deja obținute pe baza studdilor elaborate în capitolul 5 al tezei;

- identificarea și evaluarea impacturilor asupra mediului a tehnologiei **HPWS** pe baza procesului de simulare și metodologiei LCA;

- compararea performanței de mediu a tehnologiei **HPWS** cu cea a altor tehnologii aplicate pentru îmbunătățirea calității biogazului utilizând datele din literatură.

6.2. Metodologia de lucru

LCA constă în patru etape: (1) definirea scopului și domeniului de analiză; (2) analiza de inventariere a ciclului de viață; (3) evaluarea impactului și (4) analiza rezultatelor (Curan, 2004; Ghinea și Gavrilescu, 2010; ISO 14040:1997). Combinarea metodologiei LCA cu simularea procesului pe baza softului **Aspen Plus**® este prezentată în Fig. 6.1.

6.2.1. Descrierea studiului de caz

Condițiile de operare ale studiului de caz au fost stabilite pe baza datelor din literatură, precum și a analizelor de sensibilitate elaborate anterior în capitolul 5 luând în considerare

modelul de echilibru. Cu alte cuvinte, același studiu de caz, care a fost prezentat în capitolul precedent a fost luat în considerare și pentru acest studiul LCA.



Fig. 6.1. Legătura între metodologia LCA și modelarea procesului cu ajutorul softului Aspen Plus® (Iosif și colab., 2008)

6.2.3. Analiza de inventariere

Analiza de inventarieie (Life Cycle Inventory (LCI)) specifică tehnologiei HPWS include date de intrare și ieșire precum: compoziția biogazului, debitul de apă, debitul de aer, compoziția biogazului tratat, consumul de energie (energia utilizată pentru comprimarea și răcirea biogazului, pentru minimizarea pierderii metan, pompa de recirculare a lichidului, transportul aerului).

Datele obținute pe baza analizei de inventariere au fost prelucrate ulterior pentru evaluarea principalelor categorii de impact selectate în acest studiu, cum ar fi:

- încălzirea globală global warming potential (GWP);
- acidifiere *acidification potential (AP)*;
- toxicitatea umană *human toxicity potential (HTP)*;
- eutrofizare *eutrophication potential* (*EP*);
- formarea ozonului fotochimic photochemical ozone creation potential (POCP).

După selectarea și clasificarea categoriilor de impact, analiza LCA este urmată de caracterizarea și interpretarea rezultatelor, care va descrie și cuantifica impactul asupra mediului al procesului analizat (GaBi Education, 2009).

6.3. Rezultate și discuții

6.3.2. Evaluarea impactului și emisiile asociate

În Fig. 6.4, contribuțiile emisiilor de gaz din coloana de desorbție, a emisiilor indirecte generate în timpul consumului de energie și consumul de apă utilizată pentru absorbție (efectul consumului apei de proces) în relațiile cu categoriile de impact selectate sunt exprimate în procente.

Potențialul de încălzire globală (GWP) se calculează în echivalenți dioxid de carbon (CO_2 -Equiv.) (Gabi Education, 2009). În studiul de față, GWP (100 de ani) este în principal legat de emisiile de gaz din coloana de desorbție, care conține un procent ridicat de CO_2 , urme de H_2S și cantități minore de CH₄.

Rezumatul tezei de doctorat: DECONTAMINAREA FLUXURILOR FLUIDE ÎN CONTACTOARE PNEUMATICE



Fig. 6.4. Contribuția relativă a fiecărei categorii de impact pentru producerea unui debit de 229,13 kg/h biogaz tratat: (a) CML 2001, EU 25+3; (b) CML, 96; (c) EDIP, 1997; (d) EDIP, 2003; (e) EI95; (f) EI99, EA

Potențial de acidifiere (AP) este asociat cu emisiile de H_2S din coloana de desorbție, care reprezintă: 11,77% (CML, 2001); 11,78% (CML, 96); 10,83% (EDIP, 1997) și 11,58% (EDIP, 2003) din contribuția totală. În plus, acest indicator este asociat într-o măsură mai mare cu emisiile indirecte generate în timpul consumului de energie (CML, 2001 \rightarrow 88,137%; CML, 96 \rightarrow 88,127%; EDIP, 1997 \rightarrow 89,1%; EDIP, 2003 \rightarrow 88,34%) și într-o măsură mult mai mică, cu consumul de apă de proces (CML, 2001 \rightarrow 0,092%; CML, 96 \rightarrow 0,092%; EDIP, 1997 \rightarrow

0,09%; **EDIP**, **2003** \rightarrow 0,08%). Unitatea de măsură pentru acest indicator este exprimată în echivalenți dioxid de sulf (SO₂-Equiv.) (Gabi Education, 2009).

Potențialul de eutrofizare (EP) se calculează în echivalenți fosfat (PO₄-Equiv.) și este generat de o îmbogățire a nutrienților într-un anumit loc (Gabi Education, 2009). În acest studiu, emisiile indirecte generate în timpul consumului de energie reprezintă 98,75% (CML, 2001) sau 98,7% (CML, 96) din totalul contribuțiilor la potențialul de eutrofizare. Consumul de apă de proces are o contribuție mică de 1,33% (CML, 2001) sau 1,28% (CML, 96).

Potențialul de toxicitate umană (HTP) este axat pe expunerile pe termen lung la substanțe chimice în mediul regional și global prin estimarea impactului negativ al unui proces asupra omului (Gabi Education, 2009; Silalertruksa și Gheewala, 2009). Emisiile toxice în aer, apă și sol sunt măsurate în raport cu diclorbenzenul. În rezultatele noastre, *HTP* provine din emisiile indirecte generate în timpul consumului de energie (CML, 2001 \rightarrow 99,5%; CML, 96 \rightarrow 99,66%), emisiile din coloana de desorbție (CML, 2001 \rightarrow 0,22%), și într-o foarte mică măsură din consumul de apă (CML, 2001 \rightarrow 0,24%; CML, 96 \rightarrow 0,34%).

Concluzii

Studiile din acest capitol au arătat că potențialul de încălzire globală, acidifiere și toxicitate umană sunt principalele categorii de impact asociate cu tehnologia **HPWS**. Acești indicatori sunt asociați cu emisiile provenite de la coloana de desorbție și emisiile indirecte generate de consumul de energie. Consumul de apă prezintă un impact neglijabil. Emisiile provenite de la coloana de desorbție conțin un procent ridicat de CO_2 , urme de H_2S și cantități mici de CH₄.

Pe baza studiilor și cercetărilor din acest capitol se propun următoarele îmbunătățiri în performanța de mediu a sistemului studiat:

- izolarea, depozitarea și utilizarea CO_2 în scopuri industriale;

- reducerea consumulului de electricitate prin creșterea utilizării surselor de energie regenerabile;

- deoarece H_2S este toxic și foarte coroziv, se recomandă o etapă preliminară de îndepărtare a acestuia înainte de aplicare a procesului de spălare ca fiind o abordare mult mai prietenoasă mediului;

- o problemă majoră este reprezentată de pierderile de metan, care, de obicei sunt mai mici de 2%, dar pot fi și mai mari dacă procesul nu este optimizat; pierderile de metan pot fi minimizate prin tratarea termică sau oxidarea catalitică a gazului evacuat din sistem; o metodă mult mai ieftină și mai prietenoasă mediului ar fi cea a aplicării unui biofiltru.

CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat intitulată *Decontaminarea fluxurilor fluide în contactoare pneumatice* (*Decontamination of Fluid Fluxes in Pneumatic Contactors*), tratează o problemă actuală, care implică rezolvarea unor aspecte teoretice și de ordin practic privind decontaminarea unor fluxuri fluide pentru asigurarea calității acestora. Elaborată pe baza unui program experimental întocmit judicios și bine articulat, teza de doctorat are ca obiectiv fundamental aplicarea unor contactoare pneumatice simple, mici consumatoare de energie și eficiente din punctul de vedere al transferului de masă la tratarea unor curenți de gaze ce conțin dioxid de carbon prin absorbție fizică, adică spălare a gazelor.

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat sunt considerate oportune în privința umplerii unor goluri în domeniu, prin analiza caracteristicilor și avantajelor procesului de spălare a gazelor care este privit ca o alternativă eficientă de îndepărtare a dioxidului de carbon din fluxuri contaminate, deoarece acest proces implică o simplă dizolvare a CO_2 în apă. Combinând avantajele acestui proces cu cele oferite de reactoarele de tipul gaz-lift (ALR) (proiectare și construcție simplă, lipsa pieselor în mișcare, consumuri energetice scăzute, viteze mari de transfer de masă și căldură, amestecarea intensă a fazelor, costuri operaționale scăzute, pericol redus de contaminare), se oferă o perspectivă nouă asupra procesului care se se desfășoară de regulă în absorbere convenționale (tip coloană cu umplutură) ce sunt mari consumatoare de energie și dificil de operat datorită problemelor asociate cu înecarea sau spumarea coloanei.

Teza de doctorat conține în mare proporție studii și cercetări originale (peste 70% din conținutul acesteia), valoarea științifică a tezei este probată convingător, principalele argumente fiind următoarele:

- S-a demonstrat pentru prima dată în literatura de specialitate aplicabilitatea reactoarelor gaz-lift pentru procesul fizic de absorbție a dioxidului de carbon în apă. Acesta este primul studiu comparativ privind performanța ALR și BC la eliminarea CO_2 din fluxurile contaminate prin absorbție fizică, folosind apa ca solvent.

- Având în vedere faptul că există relativ puține studii ce vizează performanțele contactoarelor pneumatice cu secțiune rectangulară, rezultatele obținute în cadrul acestei teze contribuie la elucidarea factorilor care influențează hidrodinamica curgerii și transferul de masă în relație cu principalii parametri geometri care pot afecta performanța reactorului.

- Deși HPWS este una dintre cele mai cunoscute și aplicate tehnologii, există relativ puține studii care să vizeze influența parametrilor de operare și de proiectare asupra compoziției biogazului tratat și a impactului asupra mediului. Există doar o singură lucrare științifică care discută despre influența unor parametri de operare care pot influența procesul de spălare a gazelor, date obținute prin prisma unor studii de echilibru realizate cu ajutorul softului **Aspen Plus**®. Studiile și cercetările din prezenta teză de doctorat contribuie la elucidarea și evaluarea unor factori de operare importanți care pot influența performanța procesului. În plus, se menționează contribuția cu date și informații noi în ceea ce privește dimensionarea coloanei de absorbție și a coeficienților de transfer de masă specifici, prin aplicarea modelului *rate-based* din programul de simulare **Aspen Plus®**. **De asemenea, se prezintă în premieră o comparație a performanțelor pentru trei tipuri diferite de contactoare: coloană cu barbotare, reactor gaz-lift și coloană cu umplutură, pe baza coeficienților de transfer de masă specifici**

- S-a demonstrat performanța de mediu a tehnologiei **HPWS** și s-au evidențiat principalele aspecte care clasifică această metodă ca fiind "prietenoasă pentru mediul înconjurător", pe baza simulării procesului și a metodologiei de Analiză a Ciclului de viață (LCA).

Este important de subliniat faptul că studiile de modelare și simulare a tehnologiei HPWS s-au realizat în cadrul Institutului de Inginerie Chimică - Universitatea Tehnică din Viena.

Pe baza studiilor și cercetărilor efectuate pe parcursul elaborării tezei de doctorat, au fost publicate și comunicate o serie de lucrări științifice. O parte a rezultatelor au fost publicate în reviste de specialitate (3 lucrări apărute sau în curs de publicare în reviste cotate ISI, 2 lucrări care se află în curs de revizuire; 4 în reviste B+ acreditate CNCSIS și incluse în baze de date internaționale), în volume ale conferințelor (1 internațională) sau comunicate la manifestări științifice de profil (2 lucrări: 1 lucrare la o conferință națională și 1 lucrare la o conferință internațională).

Teza de doctorat este primul studiu de acest fel în România, atât din punctul de vedere al modului de abordare a cercetării, cât și prin informațiile pe care le conține, stabilind date de proiectare și transpunere la scară a procesului de îndepărtare a dioxidului de carbon din biogaz în trei categorii de contactoare, prin absorbție fizică, într-o manieră unitară.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Aspen Plus Getting Started Modeling Processes with Electrolytes, (2008), Aspen Technology, Inc., USA.
- Barrett T.J., Anderson G.M., Lugowski J., (1988), The solubility of hydrogen sulphide in 0–5 m NaCl solutions at 25–95°C and one atmosphere, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 807-811.
- Benyahia F., Jones L., Petit S., Plantaz D., (1996), Mass transfer studies in pneumatic reactors, *Chemical Engineering and Technology*, **19**, 425-431.
- Choi K.H., (2002), Effect of unaerated liquid height on hydrodynamic characteristics of an external-loop airlift reactor, *Chemical Engineering Communications*, **189**, 23 39.
- Chisti Y., (1998), Pneumatically agitated bioreactors in industrial and environmental bioprocessing: hydrodynamics, hydraulics, and transport phenomena, *Applied Mechanics Reviews*, **51**, 33-112.
- Couvert A., Bastoul D., Roustan M., Chatellier P., (2004), Oxygen transfer in a baffled rectangular air-lift loop reactor, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **82**, 914-919.
- Cozma P., Gavrilescu M., (2010a), Airlift reactors: hydrodynamics, mass transfer and applications in environmental remediation, *Environmental Engineering and Management Journal*, 9, 681-702.
- Cozma P., Gavrilescu M., (2010b), Removal of CO₂ from gas streams in airlift reactor, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy*, Tome LVI (LX), Fasc. 4, 149-160.
- Cozma P., Gavrilescu M., (2010c), Pneumatic (bio)reactors applied in environmental protection, *Bulletin* of the Polytechnic Institute of Jassy, Tome LVI (LX), Fasc. 2, 57-76.
- Cozma P., Wukovits W., Friedl A., Gavrilescu M., (2012), Biogas upgrading using water scrubbing technology, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy*, Tome LVIII (LXII), Fasc. 1, 58-73.
- Duan Z., Mao S., (2006), A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 3369–3386.
- Ferrentino G., Barletta D., Donsí F., Ferrari G., Poletto M., (2010), Experimental measurements and thermodynamic modeling of CO₂ solubility at high pressure in model apple juices, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**, 2992–3000.
- Friedl A., Kuebel E.R.H, Harasek M., Schmidt A., (1995), Computer Simulation of Membrane Hybrid Processes, Chemical and Process Engineering, Firenze 15th-17th May 1995, Associazione Italiana di Ingegneria Chimica.
- Friedl A., Schlegl L., Pfeffer M., Harasek M., (2004), Validation of a biogas production simulation model with real plant data, The 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha, Czech Republic.
- GaBi Education, (2009), Handbook for Life Cycle Assessment (LCA) using the GaBi Education Software Package, PE International, Germany.
- Gavrilescu M., (1997), Pneumatic Bioreactors, (in Romanian), Dosoftei Publishing House, Iasi.
- Gavrilescu M., (1997b), Study of heterogeneous systems flow in airlift reactor (in Romanian), PhD Thesis, "Gh. Asachi" Technical University of Iaşi, România.
- Gavrilescu M., Tudose R.Z., (1997a), Influence of gas-liquid separator design on hydrodynamics and mass transfer in a concentric-tube airlift reactor, *Romanian Journal of Chemistry*, **42**, 759-765.
- Gavrilescu M., Tudose R.Z., (1997c), Effects of geometry on hydrodynamics in external-loop airlift reactors, *Chemical Engineering Communications*, **156**, 89-113.
- Ghinea C., Gavrilescu M., (2010), Decision support models for solid waste management an overview, *Environmental Engineering and Management Journal*, **9**, 869-880.
- Kapdi S.S., Virendra K.V., Rajesh S.K., Prasad R., (2006), Upgrading biogas for utilization as a vehicle fuel, Asian Journal on Energy and Environment, 7, 387-393.
- Kafarov V., (1975), Fundamentals of Mass Transfer, Mir Publisher Moscow.
- Lide D.R., (1992), Handbook of Chemistry and Physics, 73rd ed. CRC Press, Florida.
- Merchuk J.C., Ladwa N., Cameron A., Bulmer M., Pickett A., (1994a), Concentric-tube airlift reactors: effects of geometrical design on performance, *AIChe Journal*, **40**, 1105-1117.
- Mămăligă I., Petrescu S., (1997), Mass transfer operations and specific equipments (in Romanian), Cermi Publishing House, Iasi.
- Mămăligă I., Petrescu S., (2004), *Mass transfer operation, Vol. I. Distillation and absorption* (in Romanian), Cermi Publishing House, Iasi, 162-193.

- Pertl A., Mostbauer P., Obersteiner G., (2010), Climate balance of biogas upgrading systems, *Waste Management*, **30**, 92–99.
- Persson M., Jönsson O., Wellinger A., (2006), Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection. IEA Bioenergy - Task 37 - Energy from Biogas and Landfill Gas; Retrieved March 10, 2012, from: http://www.docstoc.com/docs/42238165/Biogas-Upgrading-to-Vehicle-Fuel-Standardsand-Grid-Injection.

Polihroniade Al., (1967), Absorption-adsorption (in Romanian), Technical Bucharest Publishing House.

- Selleck F.T., Carmichael L.T., Sage B.H., (1952), Phase behavior in the hydrogen sulfide-water system, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 2219-2226.
- Strătulă C., (1984), Gas purification (in Romanian), Scientific and Encyclopedic Publishing House, Bucharest.
- Valtz A., Chapoy A., Coquelet C., Paricaud P., Richona D., (2004), Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2K, *Fluid Phase Equilibria*, **226**, 333–344.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ

I. Lucrări publicate în reviste ISI

1. Evaluation of the environmental impacts of a simulated water scrubbing biogas upgrading technology based on energy demand analysis and life cycle assessment, <u>Petronela Cozma</u>, Cristina Ghinea, Ioan Mămăligă, Walter Wukovits, Anton Friedl, Maria Gavrilescu, *CLEAN – Soil, Air, Water*, (under review).

2. Analysis and Modeling of the Solubility of Biogas Components in Water for Physical Absorption Processes, <u>Petronela Cozma</u>, Walter Wukovits, Ioan Mămăliga, Anton Friedl, Maria Gavrilescu, Brazilian journal of Chemical Engineering, (under review).

3. Airlift reactors: applications in wastewater treatment, (2012), <u>Petronela Cozma</u>, Maria Gavrilescu, *Environmental Engineering and Management Journal*, **11** (8), (under publication).

4. Analysis and management of specific processes from environmental engineering and protection based on sustainability indicators, (2012), Maria Emiliana Fortună, Isabela Maria Simion, Cristina Ghinea, Madalina Petraru, **Petronela Cozma**, Laura Carmen Apostol, Raluca-Maria Hlihor, Dana Tudorache Fertu, Maria Gavrilescu, Environmental Engineering and Management Journal, **11**, 333-350.

5. Airlift reactors: hydrodynamics, mass transfer and applications in environmental remediation, (2010), <u>Petronela Cozma</u>, Maria Gavrilescu, *Environmental Engineering and Management Journal*, **9** (5), 681-702.

II. Lucrări publicate în reviste cotate CNCSIS (B+)

1. Biogas Upgrading Using Water Scrubbing Technology, (2012), <u>Petronela Cozma</u>, Walter Wukovits, Anton Friedl, Maria Gavrilescu, Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, Tome LVIII (LXII), Fasc. 1, 58-73.

2. *Pneumatic (bio)reactors applied in environmental protection*, (2010), <u>Petronela Cozma</u>, Maria Gavrilescu, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy*, **Tome LVI (LX)**, Fasc. 2, 57-76.

3. Removal of CO_2 from gas streams in airlift reactors, (2010), <u>Petronela Cozma</u>, Maria Gavrilescu, Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, Tome 56 (4), 149-160.

4. *Thermodynamic study of Cd(II) sorption on soil*, (2010), Raluca-Maria Hlihor, <u>Petronela</u> <u>Cozma</u>, Cristina Ghinea, Vasile Lucian Pavel, Brînduşa Mihaela Robu, Maria Gavrilescu, *Scientific papers*, **53**(2), "Ion Ionescu de la Brad", Agronomy Series, University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine, "Ion Ionescu de la Brad" Publishing House, 92-95.

III. Lucrări publicate în volume ale conferințelor

1. Airlift bioreactors for pulp and paper effluents treatment and management, (2010), <u>Petronela</u> <u>Cozma</u>, Maria Gavrilescu, Proceedings of the 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, 8-10 September 2010, Iasi, Romania, 226-231.

IV. Participări la Conferințe Naționale

1. Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, editia a-VIII-a, "Materiale si procese inovative", Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi"din Iași, 17-18 Noiembrie, 2011, Iași, Romania.

Prezentarea posterului cu titlul:

Biogas Upgrading Using Water Scrubbing Technology, autori: <u>Petronela Cozma</u>, Walter Wukovits, Anton Friedl, Maria Gavrilescu.

2. Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, editia a VII-a "90 de Ani de la nașterea Academicianului Cristofor Simionescu", Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, 17-19 Noiembrie, 2010, Iași, Romania

Prezentarea posterului cu titlul:

Removal of CO_2 from Gas Streams in Airlift Reactors, autori: <u>Petronela Cozma</u>, Maria Gavrilescu.

3. Zilele Facultății de Inginerie Chimică Și Protecția Mediului, Ediția a VI-a, "Noi frontiere in Chimie si Inginerie Chimica", Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, 18-20 noiembrie 2009, Iași, Romania.

Comunicare orală:

Pneumatic (bio)reactors applied in environmental protection, autori: <u>Petronela Cozma</u>, Maria Gavrilescu.

V. Participări la Conferințe Naționale

1. The "20th European Biomass Conference and Exhibition", *MiCo* - Milano Congress Center, 18 June 2012, Milan, Italy.

Comunicare orală:

Analysis of the Environmental Impact of Water Scrubbing Technology Applied for Biogas Upgrading Based on LCA Methodology, authors: <u>Petronela Cozma</u>, Walter Wukovits, Ghinea Cristina, Ioan Mămăligă, Anton Friedl, Maria Gavrilescu.

2. "Durable Agriculture-Present and Perspectives" – The 53rd Scientific Conference, "Ion Ionescu de la Brad" University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine, Faculty of Agriculture, 21-23 October, 2010.

Prezentarea posterului cu titlul:

Thermodynamic Study of Cd(II) Sorption on Soil, autori: Raluca-Maria Hlihor, <u>Petronela</u> <u>Cozma</u>, Cristina Ghinea, Vasile Lucian Pavel, Brînduşa Mihaela Robu, Maria Gavrilescu.

3. "The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology", Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, 8-10 September 2010, Iasi, Romania.

Prezentarea posterului cu titlul:

Airlift bioreactors for pulp and paper effluents treatment and management, autori: <u>Petronela</u> <u>Cozma</u>, Maria Gavrilescu.

4. "100th Anniversary of Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection", Centenary of Education in Chemical Engineering Conference, November 28-30, 2012, Iasi – Romania, Organized by: "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Faculty of Chemical Enginering and Environmental Protection, Doctoral School of Faculty of Chemical Enginering and Environmental Protection and ALUMNI Association of Faculty of Industrial Chemistry.

Lucrare acceptată ce va fi prezentată ca poster în data de 28-30 noiembrie 2012:

Aerobic Biodegradation of Phenol by Activated Sludge in a Batch Reactor, authors: <u>Petronela</u> <u>Cozma</u>, Raluca-Maria Hlihor, Mariana Diaconu, Maria Gavrilescu.

VI. Participări la Workshop-uri

1. "SOLUTII ELECTRONICE ONLINE PENTRU DOCUMENTARE ȘI CREȘTEREA VIZIBILITĂȚII ȘTIINȚIFICE" workshop privind prezentarea bazelor de date: Thomson Reuters: Web of Science, Journal Citation Reports, ISI Proceedings, Derwent Innovations; Elsevier Science Direct; Springerlink; Wiley-Blackwell; SCOPUS, seminar susținut de **SC Prior and Books SRL** în calitate de reprezentant în România al editurilor științifice ce produc bazele de date mai sus menționate; 28 octombrie 2009; Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi, Iași; România.

2. "Open Space Future Energy Solutions Case Study Contest 2011 - Exchanging ideas on renewable energy supply for the future", workshop organizat de Universitatea Tehnică din Viena, Austria, Institultui de Inginerie Chimică, 24 Mai, 2011, Viena, Austria.

3. **"Globalization of water and the water footprint on humanity"**, workshop prezentat de Prof. Arjen Hoekstra, Universitatea Twente, Olanda organizată de Universitatea Tehnică "Gherghe Asachi" din Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, 3 Mai, 2012, Iași, Romania.