

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

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

" STUDIUL TRANSFERULUI DE MASĂ LA EXTRAȚIA SOLID-LICHID "

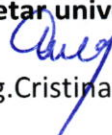
elaborată de doamna **MARCELA POPA** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

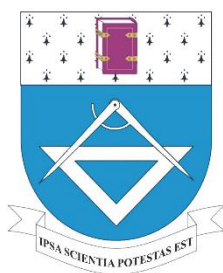
Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Măluțan Teodor, Profesor, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași | președinte |
| 2. Mămăligă Ioan, Profesor, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Lutic Doina, Conferențiar, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași | referent oficial |
| 4. Gavrilă Lucian, Profesor, Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău | referent oficial |
| 5. Lisă Gabriela, Profesor, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași | referent oficial |

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


Prof.univ.dr.ing. **DAN CAȘCAVAL**

Secretar universitate,

Ing.Cristina Nagiț



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
ȘCOALA DOCTORALĂ A FACULTĂȚII DE INGINERIE CHIMICĂ
ȘI PROTECȚIA MEDIULUI „CRISTOFOR SIMIONESCU”**



STUDIUL TRANSFERULUI DE MASĂ LA EXTRAȚIA SOLID-LICHID

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă

Doctorand:

Ing. Marcela Popa

IAȘI, 2018

Mulțumiri

Cu aleasă considerație și recunoștință, doresc să mulțumesc conducătorului științific, profesor dr. ing. Ioan Mămăligă, care prin profesionalism, competență, sfaturile pertinente, sprijinul necondiționat, disponibilitate, înțelegere și răbdare a contribuit hotărâtor la realizarea și finalizarea acestui demers științific.

Deosebită recunoștință și sincere mulțumiri domnului profesor dr. ing. Stelian Petrescu pentru îndrumarea competentă, sprijin și înțelegere pe parcursul anilor în care am lucrat sub conducerea domniei sale.

Mă înclin cu recunoștință și doresc să aduc cuvinte de aleasă mulțumire celui care a fost mentor pentru multe generații de ingineri, domnul profesor Radu Z. Tudose, care cu competență, exigență și rigoare științifică a contribuit la formarea mea profesională, și fără de care acest demers nu ar fi fost inițiat.

Alese mulțumiri doamnei lector dr. ing. Eugenia Teodora Iacob Tudose pentru ideile, observațiile pertinente, sfaturile, ajutorul, sprijinul și încurajările oferite pe parcursul acestor ani.

De asemenea, doresc să mulțumesc tuturor celor care, direct sau indirect, au contribuit la realizarea acestei lucrări.

Mulțumesc familiei mele pentru înțelegerea și sprijinul acordat de-a lungul acestor ani.

Cuprins

Introducere

Obiectivele tezei

Structura tezei

Partea I. Sinteză bibliografică 10

Capitolul 1. Cercetări în domeniul extracției solid-lichid 11

1.1. Domenii de aplicare	11
1.2. Cazuri reprezentative de separare prin extracție solid-lichid	13
1.3. Modele și mecanisme de separare prin extracție solid-lichid	16
1.4. Rezultate teoretice și experimentale ale studiilor de separare prin extracție solid-lichid	30
1.5. Transfer de masă în extracția solid-lichid	35
1.6. Calculul extracției solid-lichid	37
1.7. Modelarea matematică a procesului de extracție solid-lichid	43

Partea a II-a. Contribuții proprii 53

Capitolul 2. Tehnica experimentală 54

2.1. Materiale	54
2.2. Instalații proprii	63

Capitolul 3. Dispersia axială în coloane cu strat fix 67

3.1. Aspecte generale	67
3.2. Modelul de dispersie axială	68
3.3. Materiale și metode, tehnică experimentală	70
3.4. Rezultate și discuții	72
3.5. Concluzii	82

Capitolul 4. Extracție solid-lichid în strat fix	84
4.1. Aspecte generale	84
4.2. Materiale și metode, tehnică experimentală	85
4.3. Rezultate și discuții	87
4.4. Concluzii	105
Capitolul 5. Cinetica transferului de masă la spălarea în strat fluidizat a sărilor cu concentrație mare	107
5.1. Aspecte generale	107
5.2. Materiale și metode, tehnică experimentală	108
5.3. Rezultate și discuții	109
5.4. Concluzii	119
Capitolul 6. Transfer de masă la extracția din plăci plane poroase	120
6.1. Aspecte generale	120
6.2. Materiale și metode, tehnică experimentală	121
6.3. Rezultate și discuții	123
6.4. Concluzii	135
Concluzii generale	136
Activitate științifică	140
Bibliografie	

Notă: Rezumatul lucrării prezintă rezultatele și concluziile la studiile întreprinse. La redactarea rezumatului s-au păstrat, pentru capitole, subcapitole, ecuații, figuri și tabele, notațiile folosite în textul tezei de doctorat.

Introducere

Extracția solid-lichid este o operație care și-a găsit aplicații în: ingineria chimică, ingineria produselor alimentare, obținerea produselor farmaceutice, în industria minereurilor, dar și în protecția mediului. Operația permite fie recuperarea unor componente valoroase solubile din materii prime, fie îndepărtarea unor componenți nedoriti din anumite materiale solide.

Având în vedere creșterea costurilor cu energia și preocupările legate de protecția mediului, specialiștii din industrie caută tehnici de separare și purificare îmbunătățite care să necesite consumuri mici de solvenți și energie, dar și condiții de operare avantajoase și solvenți prietenoși cu mediul.

Ca proces de separare, extracția solid-lichid este influențată de foarte mulți factori. Aceștia ar putea fi grupați astfel: factori referitori la materia primă (solid), factori legați de solventul utilizat, factori care iau în considerare conducerea procesului (moduri de contactare, temperatură, presiune, etc). Materialul solid influențează operația prin structură, geometrie internă și externă, granulație, stabilitate (mecanică, termică, chimică); solventul are influență prin selectivitate, proprietățile fizice (densitate, vâscozitate, tensiune superficială, presiune de vapori), reactivitate chimică, toxicitate, corozivitate, etc. Operația poate fi condusă la presiuni și temperaturi diverse, contactarea poate avea loc în strat fix (străbătut sau scăldat pe suprafață), strat fluidizat, strat mobil sau în vase cu amestecare.

Obiectivele tezei

Lucrarea își propune să contribuie la studiul proceselor de separare a unor componenți ai amestecului de constituenți aflați într-o matrice solidă poroasă supusă contactării cu un lichid adecvat. Cercetările urmăresc influența modului de contactare solid-solvent, a temperaturii, a concentrației inițiale de solut, precum și a debitului de solvent asupra intensității transferului de masă. Se are în vedere extinderea și aplicarea rezultatelor prezentei cercetări la extracția unor componenți valoroși din materiale vegetale, în vederea obținerii unor produse farmaceutice, cosmetice, alimentare; la separarea unor elemente/substanțe din minereuri, precum și în protecția mediului prin găsirea unor condiții optime de decontaminare a solurilor infestare cu substanțe chimice. Obiectivele principale ale studiilor întreprinse au fost:

- investigarea transferului de masă solid - lichid la contactarea în anumite condiții de operare și prin diverse metode a materialului solid poros cu lichidul de spălare;
- conceperea și realizarea unor instalații de laborator pentru studiul extracției solid-lichid;
- studiul distribuției lichidului prin straturi fixe de material granular poros;
- studiul transferului de masă din materiale poroase de forme diferite și cu structuri diferite;
- stabilirea unor modele matematice și calculul coeficienților de transfer de masă la extracția solid-lichid;
- stabilirea influenței unor factori hidrodinamici asupra procesului de extracție solid-lichid;
- studiul cineticii de extracție și al parametrilor care influențează desfășurarea procesului;
- prelucrarea și interpretarea datelor experimentale, diseminarea rezultatelor cercetărilor prin comunicări științifice și articole în reviste de specialitate;

Cercetările experimentale au fost realizate cu probe solide poroase și granulare de forme diferite (granule cilindrice și sferice) și s-au abordat diverse metode de contactare: în strat fix, în strat fluidizat și curgere peliculară pe suprafață plană. Materialele solide granulare poroase au fost impregnate controlat cu CaCl_2 sau NaCl , scopul cercetărilor fiind punerea în evidență a principalilor factori de influență și optimizarea procesului. Solventul folosit a fost apa demineralizată. În ultimul timp este recunoscut faptul că apa are avantaje extraordinare ca solvent de „extracție verde”, deoarece este nu numai ieftină și ecologică, dar este de asemenea neinflamabilă și netoxică, oferind oportunități pentru prelucrarea curată și prevenirea poluării.

Structura tezei

Teza de doctorat propusă este structurată pe șase capitole, se extinde pe mai mult de 130 de pagini și conține 96 figuri, 22 tabele, 132 ecuații matematice și peste 200 referințe bibliografice. Lucrarea este alcătuită din două părți: prima parte cuprinde un studiu de literatură în care este prezentată o analiză a celor mai recente realizări în domeniu, iar în partea a doua, în cinci capitole, sunt prezentate contribuțiile originale la studiul extracției solid-lichid.

Prima parte constă într-un capitol intitulat „Cercetări în domeniul extracției solid-lichid”, în care este realizată o sinteză a principalelor referințe bibliografice care abordează sub diferite forme extracția solid-lichid. După prezentarea principalelor domenii de aplicare, urmează un subcapitol ce cuprinde informații despre modele și mecanisme de separare, și care detaliază rezistența la difuzie, difuzia raportată la structură, coeficienți efectivi de difuzie, echilibrul în

extracția solid-lichid. Principalii factori care influențează procesul de extracție solid-lichid sunt prezentați în subcapitolul „Rezultate teoretice și experimentale ale studiilor de separare prin extracție”. Următoarele subiecte abordate sunt transferul de masă în extracția solid-lichid și calculul pentru extracția simplă cu contact unic și extracția în trepte în contracurent. Ultimul subcapitol este dedicat modelării matematice a procesului de extracție solid-lichid atunci când este controlat de difuzia externă și când difuzia prin solid este procesul determinant.

A doua parte a tezei de doctorat are o pondere de 65 % din volumul total al lucrării și reflectă contribuțiile originale privind tehnica experimentală și studiul extracției solid-lichid, sistematizate în cinci capitole, 2-6.

Capitolul 2 înfățișează adaptarea tehnicilor experimentale pentru atingerea obiectivelor cercetării și prezentarea materialelor și a instalațiilor folosite în studiile realizate. Caracteristicile fizice ale sărurilor folosite în experimente și proprietățile granulelor de cărbune folosit sunt tabelate. Pentru probele solide poroase sunt redată rezultatele analizei SEM-EDX.

Datele experimentale analizate au fost obținute cu ajutorul unor instalații concepute și realizate în acest scop în laboratoarele de Fenomene de transfer din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu” a Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași. S-au realizat instalații speciale pentru extracția solid-lichid în strat fix, în strat fluidizat și din plăci plane. Configurația experimentală folosită la studiul extracției solid-lichid în strat fix a fost întrebuintată și pentru investigarea dispersiei axiale în coloane cu strat fix.

Capitolul 3 abordează studiul dispersiei axiale în coloane cu strat fix, la diferite debite ale fazei lichide, la mai multe temperaturi, utilizând o coloană cu umplutură din material granular, reprezentat de granule de cărbune. S-a studiat funcția de distribuție a duratelor de staționare și coeficientul de dispersie axială pentru înălțimi diferite ale stratului granular și pentru diametre diferite ale coloanei. Faza lichidă folosită a fost apa demineralizată. Pentru aplicarea metodei ”impuls-răspuns”, traserul folosit a fost NaCl de concentrație masică diferită, introdus în sistem prin injecție.

Capitolul 4 prezintă studiile privind extracția solid-lichid dintr-un strat fix de granule cilindrice de cărbune la trecerea unui flux de apă demineralizată. Sunt prezentați factorii ce influențează procesul: raportul solid/lichid, temperatura, cantitatea inițială de sare în probă. De asemenea s-au calculat coeficienții de transfer de masă și s-au comparat valorile obținute din datele experimentale cu cele determinate din modelul matematic.

Experimentele au fost realizate la presiune atmosferică, cu două tipuri de sare având concentrații diferite. În cazul probelor impregnate cu CaCl_2 s-a operat la trei valori ale temperaturii 20 °C, 30 °C, 40 °C, iar debitele de apă demineralizată au fost de: 3.8 L/h, 7 L/h, 10.6 L/h, 13.3 L/h, la un raport înălțime strat/diametru strat, (H/D) de 2.5. Pentru probele impregnate cu NaCl operarea s-a făcut la 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, cu debite ale fazei lichide de 3.8 L/h, 7 L/h, 10.6 L/h, 13.3 L/h și raportul H/D = 4.16.

În alegerea diametrului coloanei și a dimensiunilor granulelor stratului de probă s-au avut în vedere rezultatele studiului din capitolul anterior.

Capitolul 5 cuprinde prelucrarea și interpretarea datelor experimentale obținute la investigarea procesului de extracție solid-lichid în strat fluidizat. Scopul principal al studiului a fost determinarea coeficientului de transfer de masă la trecerea unui solut dintr-o matrice solidă prin contactarea acesteia cu un solvent în strat fluidizat. Solventul folosit pentru scoaterea solutului, apa demineralizată, este în același timp și agentul de fluidizare. Rezultatele prezentate au fost obținute pentru transferul unui solut cu o concentrație mare în faza solidă, folosind metoda de extracție cu recircularea fazei fluide. Pentru granulele cilindrice de cărbune s-a făcut o comparație între rezultatele obținute la contactarea în strat fluidizat cu cele de la extracția solid-lichid în strat fix.

Capitolul 6 este dedicat cercetărilor experimentale pentru caracterizarea extracției unei sări cu solubilitate ridicată, dintr-un material inert poros sub formă de placă plană, în apă demineralizată. Datele experimentale obținute au permis calculul vitezei de extracție și coeficientului de transfer de masă la spălarea plăcii cu lichid de debit cunoscut. În baza datelor obținute s-a propus un model pentru extracția unei sări din plăci plane poroase.

Forța motrice a transferului de masă investigat este dată de diferența între concentrația la interfața solid-lichid și cea din faza lichidă determinată prin măsurători conductometrice. Atunci când a fost posibil, rezultatele obținute au fost comparate cu rezultate existente în literatura de specialitate.

Lucrarea se încheie cu concluziile generale, prezentarea bibliografiei consultate și a activității științifice proprii.

Rezultatele cercetărilor proprii din lucrarea de doctorat au fost publicate sau sunt propuse spre publicare în reviste de specialitate și au fost comunicate la manifestări științifice naționale și internaționale.

Partea a II-a. Contribuții proprii

Capitolul 2. Tehnica experimentală

2.1. Materiale

Cercetările experimentale au vizat studiul extracției solid-lichid, ca proces fizic de transfer de masă. În acest scop s-au folosit materiale solide poroase inerte impregnate cu soluții de 1.5%, 5.1%, 15% și 30% CaCl_2 și 5%, 10%, 20% NaCl . S-au ales drept soluți CaCl_2 și NaCl datorită structurii simple, cu solubilitate bună în apa demineralizată folosită drept eluant.

Caracteristici ale materialelor utilizate

A. Clorură de sodiu și clorură de calciu

Soluții folosiți au fost NaCl și CaCl_2 anhidră de la S.C. Chemical Company S.A., proprietățile acestora fiind prezentate în tabelul 2.1.

Tabel 2.1. Proprietăți ale materialelor folosite în studiu

Caracteristici	CaCl_2	NaCl
solubilitate	740 g/L (20 °C)	359 g/L (25 °C)
masa molară	$M = 110.98 \text{ g/mol}$	$M = 58.44 \text{ g/mol}$
densitate	2.15 g/cm ³ (25 °C)	2.165 g/cm ³ (25 °C)
pH	8-10 (100 g/L, H_2O , 20 °C)	7
punct de fierbere	> 1600 °C	> 1413 °C
punct de topire	772 °C	801 °C

B. Materialele solide poroase

Materialele solide poroase folosite în cercetările experimentale au fost alese astfel încât să nu interacționeze cu soluția de impregnare și să corespundă unui mediu poros natural. Astfel, pentru extracția în strat fix și strat fluidizat s-a folosit cărbune, iar pentru extracția din placă plană BCA, gresie și cărămidă refractară.

B.1. Cărbune

Cărbunele este un material cu porozitate ridicată și densitate scăzută, slab conductor de căldură și electricitate, a cărui proprietăți sunt determinate de materia primă din care provine și de condițiile de carbonizare.

Tabel 2.2. Proprietăți ale cărbunelui

Caracteristici	Granule cilindrice	Granule sferice
Diametru granulă	2.8-4 mm	1.5-2 mm
Lungime granulă	3-6 mm	
Porozitate	48.162 %	55 %
Diametru pori	19.08 Å	
S _{BET}	869.49 m ² /g	900 m ² /g
Volum micropori	0.2731 cm ³ /g	0.55-0.65 ml/cm ³
Suprafață micropori	595.6372 m ² /g	
Densitate vrac	360 kg/m ³	500 kg/m ³
Densitate solid	1400-1500 kg/m ³	1400-1500 kg/m ³
pH		< 7.2

Pentru a caracteriza cărbunele s-a folosit o metodă simplă, care nu depinde decât de dimensiunea granulelor, analiza granulometrică, prin cernere cu ajutorul sitelor. Analiza granulometrică și condițiile de lucru au condus la alegerea granulelor cilindrice de diametru 3-4 mm și lungime 3.5-5 mm și particulelor sferice de 2 mm.

B.2. Materiale poroase plane

În studiul extracției solid-lichid din placă plană s-au folosit trei tipuri de materiale plane cu structură poroasă: gresie, cărămidă și BCA. Aceste materiale poroase au fost supuse analizei SEM-EDX.

În analiză s-a utilizat un microscop electronic cu scanare, SEM model VEGA II LSH, produs de firma TESCAN Cehia, cuplat cu un detector EDX tip QUANTAX QX2, produs de firma BRUKER/ROENTEC Germania.

Prin analiza spectrelor obținute dar și a tabelelor ce redau compoziția înainte și după impregnare se poate aprecia cantitativ cantitatea de sare înmagazinată de materiale poroase ce au fost supuse analizei SEM-EDX și care au constituit probe în studiile realizate.

Gresia are o structură microporoasă neuniformă cu capacitate mică de absorbție și prin urmare cantitatea de sare absorbită este mică, concentrată îndeosebi pe suprafața exterioară. Cărămida are o structură bimodală. Impregnarea este și în acest caz neuniformă, în principal

datorită structurii materialului, porii mari înmagazinează mai multă sare decât cei mici după cum rezultă din analiza spectrelor pentru zone diferite și a tabelelor cu compoziția corespunzătoare.

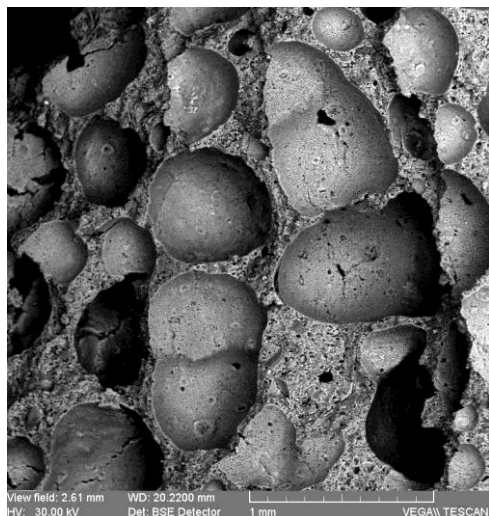


Figura 2.5. BCA neimpregnată

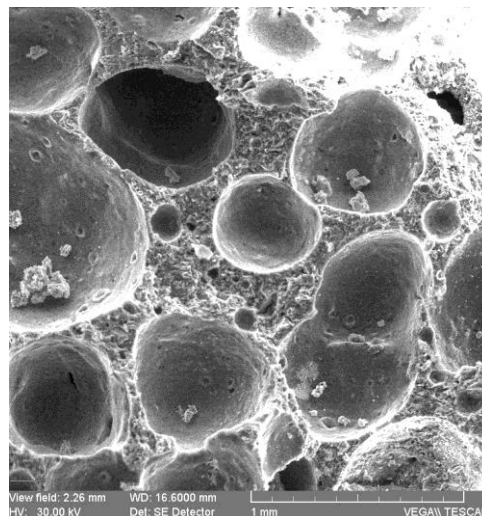


Figura 2.6. BCA impregnată

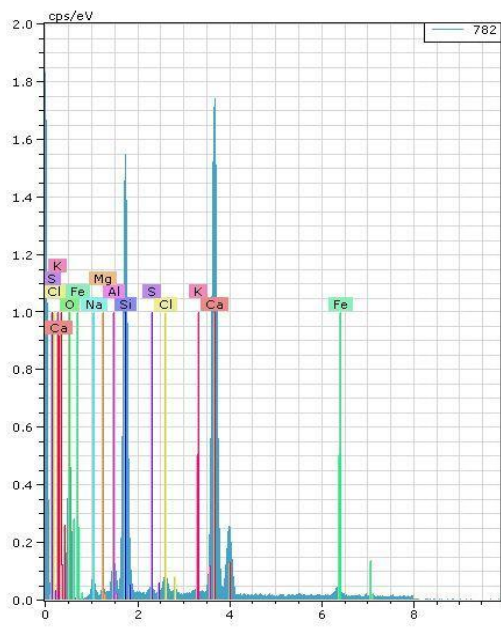


Figura 2.7. Spectru BCA impregnată 1

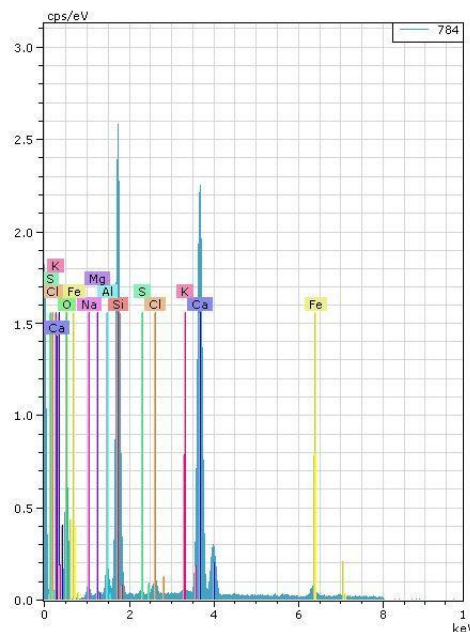


Figura 2.8. Spectru BCA impregnată 2

Analizând figurile 2.5 și 2.6 și coroborând cu datele pentru celelalte două materiale se poate observa ca porii din BCA sunt mult mai mari decât în cazul gresiei și al cărămizii iar conținutul

de sare se poate evalua cu ajutorul tabelelor 2.3-2.6 Studiul tabelelor și spectrelor (figurile 2.7, 2.8) arată că impregnarea este neuniformă.

Element	series	[wt.-%]	[norm. wt.]	[norm. at.-%]	Error in %
Silicon	K-series	36.48397	36.48434	34.05193	1.666265
Calcium	K-series	28.96686	28.96715	18.94598	0.89437
Aluminium	K-series	2.35617	2.356194	2.289084	0.163612
Iron	K-series	1.89395	1.893969	0.888977	0.096126
Potassium	K-series	4.812157	4.812205	3.226292	0.189848
Sulfur	K-series	0.825395	0.825403	0.674744	0.072774
Magnesium	K-series	0.420063	0.420068	0.453045	0.066787
Sodium	K-series	0.492601	0.492605	0.561671	0.085051
Oxygen	K-series	23.74783	23.74807	38.90828	3.520899

Tabel 2.3. Compoziție BCA neimpregnată

Element	series	[wt.-%]	[norm. wt.]	[norm. at.-%]	Error in %
Silicon	K-series	22.22379	16.82417	12.5583	1.032886
Calcium	K-series	26.36495	19.95917	10.44037	0.816864
Sodium	K-series	4.61931	3.496975	3.188875	0.392005
Chlorine	K-series	2.660362	2.013985	1.19093	0.13282
Aluminium	K-series	2.213488	1.675686	1.301984	0.157478
Iron	K-series	1.449556	1.097363	0.411936	0.08399
Magnesium	K-series	0.534042	0.404288	0.348718	0.076188
Sulfur	K-series	0.232427	0.175955	0.115037	0.043428
Potassium	K-series	1.322383	1.001089	0.536778	0.079435
Oxygen	K-series	70.47413	53.35132	69.90707	10.38511

Tabel 2.4. Compoziție BCA impregnată ansamblu

Element	series	[wt.-%]	rm. wt.-%]	rm. at.-%]	Error in %
Calcium	K-series	37.02231	37.02268	23.91599	1.152396
Silicon	K-series	25.37647	25.37673	23.39268	1.194358
Sodium	K-series	2.718113	2.71814	3.061003	0.287041
Aluminium	K-series	2.187795	2.187817	2.099282	0.172388
Chlorine	K-series	1.284466	1.284479	0.938003	0.09708
Magnesium	K-series	0.539944	0.539949	0.575153	0.087887
Iron	K-series	1.295715	1.295728	0.600676	0.092669
Sulfur	K-series	0.530818	0.530824	0.42858	0.067214
Potassium	K-series	2.101251	2.101272	1.391396	0.117797
Oxygen	K-series	26.94212	26.94239	43.59724	3.903489

Tabel 2.5. Compoziție BCA impregnată 1

Element	series	[wt.-%]	rm. wt.-%]	rm. at.-%]	Error in %
Silicon	K-series	22.72609	18.46909	13.65903	1.059583
Calcium	K-series	25.07908	20.38132	10.56289	0.783731
Aluminium	K-series	1.554852	1.2636	0.972746	0.126642
Sodium	K-series	1.500422	1.219366	1.101681	0.175183
Iron	K-series	1.432425	1.164106	0.432962	0.086126
Chlorine	K-series	0.63645	0.517231	0.303034	0.061855
Sulfur	K-series	0.122115	0.09924	0.064284	0.038494
Magnesium	K-series	0.194576	0.158129	0.135136	0.052204
Potassium	K-series	1.408371	1.144558	0.608046	0.084845
Oxygen	K-series	68.39498	55.58337	72.16019	10.65667

Tabel 2.6. Compoziție BCA impregnată 2

2.2. Instalații proprii

Un aspect important în desfășurarea experimentelor l-a constituit conceperea și realizarea instalațiilor, ceea ce a necesitat mai mulți pași până s-a ajuns la forma finală. Instalațiile au fost construite în atelierul mecanic al departamentului Fenomene de Transfer al Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului din cadrul Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași. Configurațiile finale sunt prezentate la fiecare capitol, corespunzător studiului realizat.

Capitolul 3. Dispersia axială în coloane cu strat fix

Majoritatea studiilor de dispersie axială în coloane cu strat fix s-au bazat pe straturi din materiale neporoase la temperatura camerei.

Studiile efectuate și prezentate în acest capitol s-au făcut pe straturi fixe din granule cilindrice de cărbune. S-a urmărit determinarea timpului de distribuție și coeficienților de

dispersie axială (D_L) pentru diferite temperaturi ale fluidului ce străbate stratul fix. Numărul de celule, n , și funcția de distribuție, $E(\theta)$, s-au determinat folosind modelul celular de dispersie. În cele din urmă s-au comparat valorile teoretice cu cele obținute experimental. De asemenea, s-a studiat influența temperaturii și numărului Reynolds asupra numărului Péclet și Bodenstein.

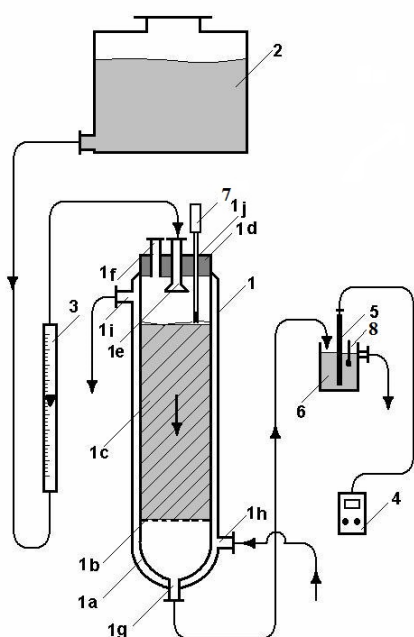
3.3. Materiale și metode, tehnică experimentală

Instalația folosită pentru determinări și studiul dispersiei axiale este cea prezentată în figura 2.14. Cu ajutorul ei s-a determinat durata medie de staționare și coeficientul de dispersie axială la curgerea unui lichid printr-o coloană cu strat fix granular din particule cilindrice de cărbune prin măsurarea conductivității fluidului la ieșirea din coloană cu ajutorul conductometrului (4). Granulele de cărbune au avut următoarele dimensiuni: $d = 3.1 \div 4 \text{ mm}$ și $l = 3.5 \div 5 \text{ mm}$.

Pentru a obține experimental funcția de distribuție a duratei de staționare s-a apelat la tehnica „impuls-răspuns”.

Granulele de cărbune, care constituie stratul fix, au fost tratate cu vapori de naftalină astfel încât trasorul să nu pătrundă în porii granulelor din stratul de umplură.

Partea superioară a coloanei este acoperită de un dop de cauciuc prin care pătrund tubul de dispersie al lichidului de spălare (1e), tubul de conectare cu exteriorul (1f) prin care se administrează trasorul, și termometrul (7).



Experimentele s-au desfășurat la presiune atmosferică și la temperaturi de 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C și 65 °C. Ca fază lichidă s-a folosit apa demineralizată, de conductivitate electrică cunoscută, la debite de 3.8 L/h; 7.65 L/h; 10.6 L/h; 13.3 L/h; 17.55 L/h; 22.45 L/h; 26.85 L/h; 37.35 L/h.

În studiile efectuate s-au folosit coloane cu diametre interioare diferite: 0.0032 m, 0.0036 m și 0.055 m și înălțimea de 0.45 m și 0.7 m. Stratul de cărbune folosit a avut înălțimea de 0.09 m, 0.15 m și de 0.30 m.

Figura 2.14. Instalație pentru extracție în strat fix

Trasorul folosit a fost NaCl de concentrație masică 20 % și 10 %. S-au abordat două modalități de introducere a trasorului în sistem: injecție cu ac de seringă sau injecție cu tub. Cantitatea de trasor injectată a fost de 2 ml, 2.5 ml, 5 ml și 10 ml. Soluția de NaCl s-a introdus la partea superioară a instalației și la fiecare 5 secunde s-a notat indicația conductometrului (4) pentru lichidul evacuat prin dispozitivul (1g) de la partea inferioară a coloanei.

Valorile rezultate pentru concentrația NaCl la ieșirea din coloană împreună cu ecuațiile (3.9.) și (3.10.) au fost folosite pentru a obține durata medie de staționare ($\bar{t}$) și funcția de distribuție a duratelor de staționare $E(\theta)$.

$$\bar{t} = \frac{\sum c_i t_i}{\sum c_i} \quad (3.9)$$

$$E(\theta) = \frac{c_i \bar{t}}{\sum c_i \Delta t_i} \quad (3.10)$$

3.4. Rezultate și discuții

În figurile 3.4 și 3.5 funcția de distribuție a duratelor de staționare este reprezentată grafic pentru diverse temperaturi și debite ale fazei lichide, arătând prezența unei valori maxime în jurul valorii 1 pentru timpul redus, θ .

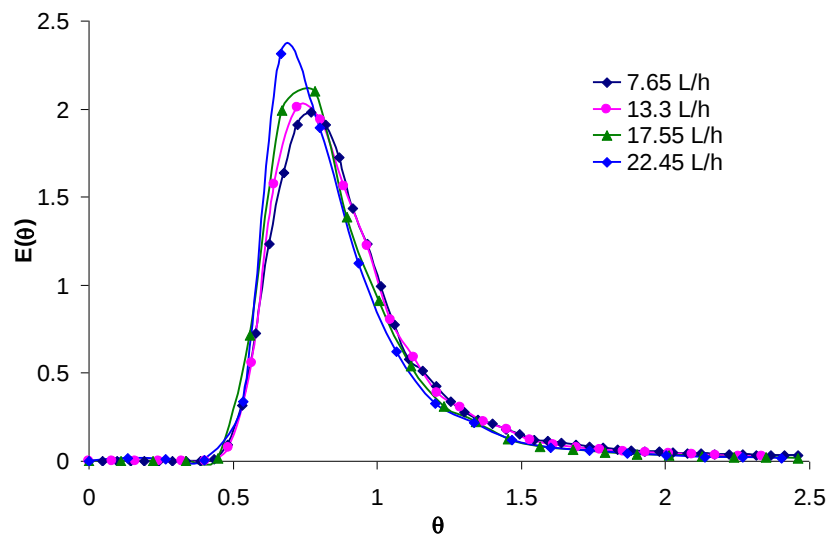


Figura 3.4. Funcția de distribuție a duratelor de staționare $E(\theta)$, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $D_c = 0.036\text{ m}$, $H_s = 0.3\text{ m}$

Pentru cele mai multe cazuri, maximum funcției de distribuție a duratelor de staționare corespunde unei valori $\theta < 1$, fapt ce demonstrează existența unor regiuni în stratul granular unde au loc curgeri preferențiale. Curgerea preferențială și alte defecte de curgere determină dispersia axială.

Se observă că pentru o creștere a raportului diametru coloană/diametru particulă, ($d_c/d > 10$), curbele pentru funcția de distribuție, $E(\theta)$, sunt mai bine diferențiate la valori diferite ale debitelor de lichid, indiferent de temperatură. Odată cu creșterea debitului se observă deplasarea maximumului pentru $E(\theta)$ spre valori tot mai mici ale timpului redus, θ . În același timp, pentru același debit de lichid la temperaturi diferite, valori mari ale funcției $E(\theta) = f(\theta)$ se înregistrează pentru valorile mai mari ale temperaturii (figura 3.5).

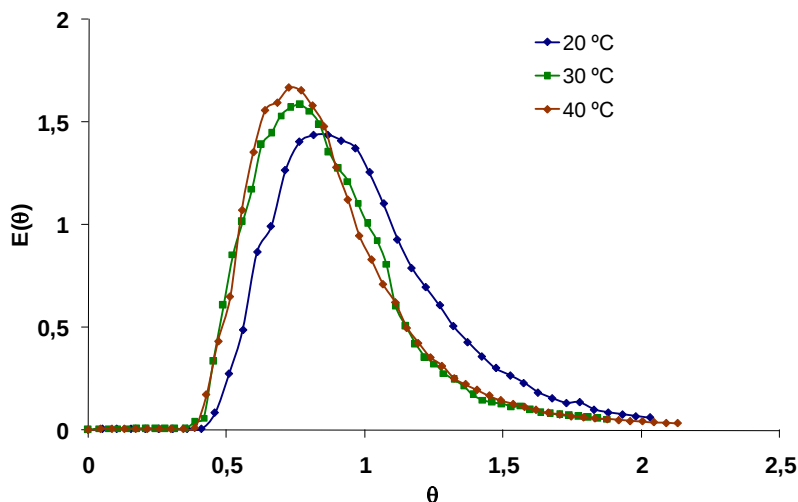


Figura 3.5. Funcția de distribuție a duratelor de staționare $E(\theta)$, $M_V = 17.55$ L/h, $D_c = 0.055$ m, $H_s = 0.3$ m

Cu datele experimentale se poate calcula dispersia distribuției, σ_g^2 , apoi numărul Péclet și în cele din urmă numărul Bodenstein în baza ecuațiilor:

$$Bo = \frac{v \cdot d}{\epsilon D_L} \quad (3.7)$$

$$Bo = Pe \frac{d}{L} \quad (3.8)$$

Criteriul Bodenstein permite determinarea coeficientului de dispersie axială (D_L) conform relației (3.7).

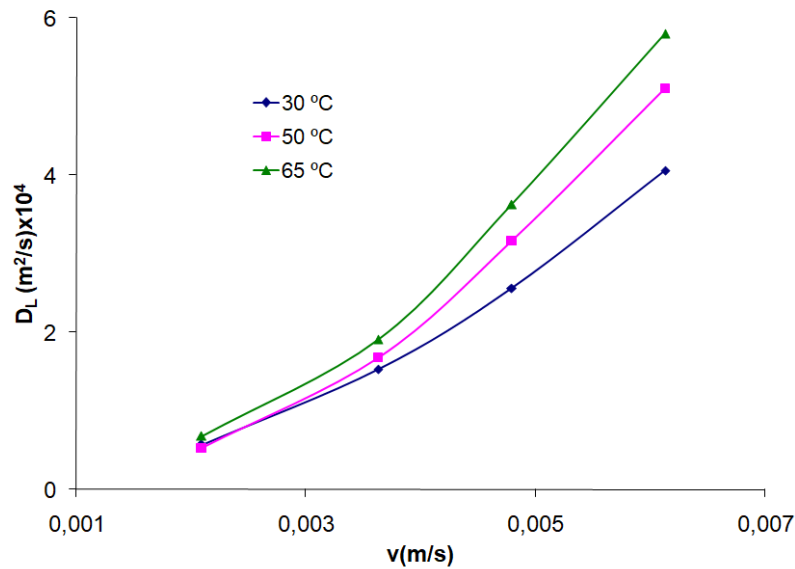


Figura 3.9. Coeficientul de dispersie axială vs. viteza fictivă

După cum se observă în figura 3.9 temperatura influențează în mod pozitiv coeficientul de dispersie axială D_L , ceea ce înseamnă că o creștere a temperaturii va determina o creștere a valorii coeficientului D_L . Acest rezultat este confirmat de literatură (Kafarov, 1975). Diagrama din figura 3.9 evidențiază creșterea coeficientului de dispersie axială cu creșterea vitezei fazei lichide. Pentru valori mici ale vitezei fazei lichide, creșterea coeficientului de dispersie, D_L , este neglijabilă.

Pe de altă parte înălțimea stratului de cărbune prin care are loc dispersia influențează în bună măsură coeficientul de dispersie. Acest lucru este evidențiat în figura 3.11.

În continuare, plecând de la modelul de dispersie celulară s-a calculat numărul de celule și valorile pentru funcția de distribuție a duratelor de staționare. Potrivit acestui model, numărul de celule (n) și funcția de distribuție $E(\theta)$ se calculează cu următoarele relații:

$$n = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} \quad (3.12)$$

$$E(\theta) = \frac{n^n \theta^{n-1}}{(n-1)!} e^{-n\theta} \quad (3.13)$$

Pornind de la ecuația (3.13) se calculează funcția de distribuție $E(\theta)$ și se reprezintă grafic (figura 3.12). În același grafic vor fi de asemenea reprezentate valorile determinate experimental pentru funcția de distribuție $E(\theta)$.

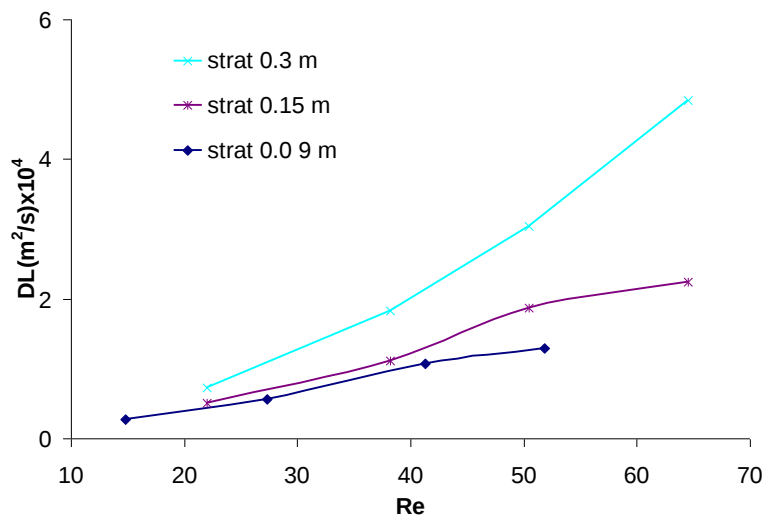


Figura 3.11. Coeficientul de dispersie axială pentru înălțimi diferite

Analizând graficele pentru valorile calculate și cele determinate experimental ale $E(\theta)$ se poate deduce că pentru valori mici ale debitelor valorile pentru funcția de distribuție a duratelor de staționare rezultate din calcule sunt asemănătoare cu cele obținute experimental. Pentru valori mari ale debitelor fazei lichide cele două funcții $E(\theta)_{exp}$ și $E(\theta)_{calc}$ au valori diferite.

Acest lucru se explică prin existența regiunilor cu curgere preferențială ce apar prin stratul de umplutură folosit în experimente având în vedere raportul, d_c/d , dintre diametrul coloanei și diametrul granulelor de cărbune, raport a cărui valoare este apropiat de 10. La creșterea debitului de lichid curgerile preferențiale se intensifică și scade astfel dispersia axială.

3.5. Concluzii

În acest capitol sunt cuprinse studiile asupra dispersiei axiale pe o coloană cu umplutură din material granular reprezentat de granule de cărbune, folosind drept fază lichidă apa demineralizată. Studiile s-au făcut la diferite debite ale fazei lichide, la mai multe temperaturi și pe strat de cărbune cu înălțimi diferite și în coloane cu diametre diferite.

Dispersia cea mai mare s-a obținut pentru coloana cu diametrul cel mai mare, la cea mai mică temperatură și debitul cel mai mic al fazei lichide.

S-au determinat experimental: $E(\theta)$, numărul de celule n , precum și numărul Péclet și numărul Bodenstein, ca mai apoi să poată fi determinat coeficientul de dispersie axială D_L . S-a

constat că valoarea coeficientului de dispersie D_L este influențată pozitiv de viteza fazei lichide, de temperatură, de înălțimea stratului fix și de cantitatea de trasor introdusă în sistem.

Pe baza unui model de dispersie celulară s-au determinat numărul de celule, n , care a fost comparat cu valorile obținute experimental. În urma analizei s-a constatat că valori apropiate pentru funcția de distribuție a duratelor de staționare, $E(\theta)$, s-au realizat pentru debite mici ale fazei lichide la toate temperaturile de operare.

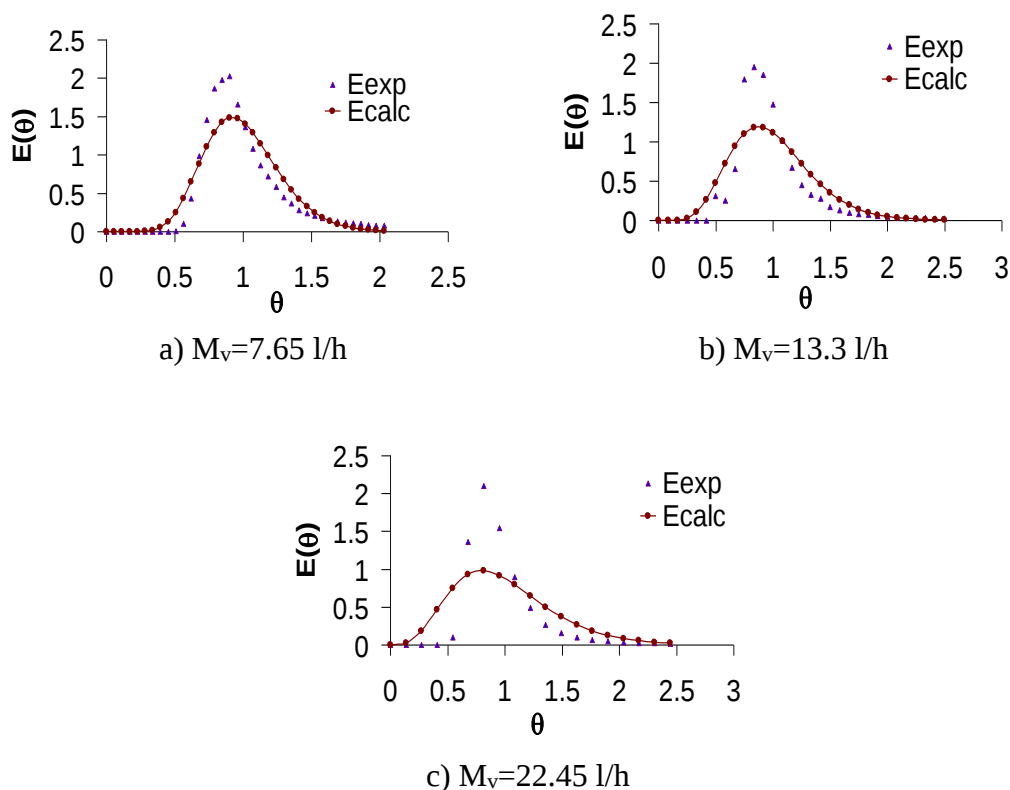


Figura 3.12. Comparație între funcția de dispersie $E(\theta)_{\text{exp}} = f(\theta)$ și $E(\theta)_{\text{calc}} = f(\theta)$, $T=30$ °C

Notății

c_i - concentrația trasorului la ieșirea din coloană la momentul t_i , kg/m^3

u - viteza fazei lichide în spațiul dintre granulele de cărbune, m/s ; v - viteza fictivă a lichidului, m/s

D_L - coeficient de dispersie axială, m^2/s ; σ_g^2 - dispersia funcției de distribuției $E(\theta)$, adimensional

L - înălțimea stratului fix, m ; d - diametru granulă, m ; d_c - diametru coloană, m

$\bar{t}$ - timpul mediu de staționare, s ; θ - timp redus ($\theta = t/\bar{t}$), adimensional

Δt - ($= t_i - t_{i-1}$) timpul între două citiri succesive ale conductivității electrice, s

$E(\theta)$ - funcția de distribuție a duratelor de staționare, adimensional; n - numărul de celule, adimensional

Pe - numărul Péclet ($Pe = uL/D_L$), adimensional; Bo - numărul Bodenstein ($Bo = vd/\epsilon D_L$), adimensional

Re - numărul reynolds ($Re = \rho vd/\eta$), adimensional; ϵ - porozitatea stratului fix, adimensional

Capitolul 4. Extracție solid-lichid în strat fix

De mare interes în practică este extracția unei cantități cât mai mari din compusul dorit (solut) în timp cât mai scurt și cu costuri reduse. Viteza de extracție este unul dintre criteriile luate în considerare la adoptarea metodei de extracție (Bucić-Kojić et al., 2007; Radojkovic et al., 2012; Tiruta-Barna et al., 2006). Valoarea acesteia este limitată de transferul de masă la nivelul porilor mici. Intensitatea transferului de masă este determinată de coeficientul de transfer de masă, de suprafața de transfer ce depinde de forma granulelor solide, geometria porilor și modul de contactare, iar pe de altă parte de o serie de factori de operare.

În cele ce urmează sunt prezentate rezultatele experimentale obținute la extracția unei sări, CaCl_2 , respectiv NaCl , dintr-o matrice poroasă carbonică, utilizând ca solvent apă demineralizată.

Scopul cercetărilor a fost evidențierea factorilor ce influențează viteza și gradul de extracție, respectiv temperatura, raportul solid/lichid, cantitatea inițială de sare în proba solidă. Cercetările au fost efectuate pe o instalație de concepție proprie, urmărindu-se conducerea procesului de extracție solid-lichid în strat fix, modelarea transferului și calculul coeficienților de transfer de masă.

4.2. Materiale și metode, tehnică experimentală

Pentru studiul extracției solid-lichid în strat fix s-a folosit instalația experimentală prezentată în figura 2.14. Elementul principal al instalației îl constituie coloana (1). Coloana este confecționată din sticlă termorezistentă, cu diametrul interior de 0.036 m și înălțimea totală de 0.2 m. Coloana este prevăzută cu o manta de sticlă termo-rezistentă (1a) pentru circulația lichidului de încălzire (20 °C - 60 °C). Stratul fix de material (1c), care este în același timp proba supusă extracției, este susținut de o sită de oțel inoxidabil (1b) situată la baza coloanei. Solidul supus extracției constă din granule de cărbune cu $d = 3.0$ mm și $l = 3.5-4$ mm. Proba a fost spălată cu apă demineralizată proaspătă din rezervorul (2), debitul apei fiind măsurat de debitmetrul (3). La intrarea și ieșirea fazei lichide s-au măsurat temperaturile cu termometre digitale cu o precizie de ± 0.1 grade. La partea superioară coloana este acoperită cu un dop de cauciuc (1d) prevăzut cu trei deschideri pentru distribuția solventului (1e), pentru termometru

(1j) și pentru realizarea contactului cu exteriorul (1f). Faza lichidă ce rezultă în urma extracției este eliminată prin racordul de la partea inferioară a coloanei (1g).

Investigațiile au fost conduse la presiune atmosferică. La intervale de timp de 30 secunde s-a măsurat conductivitatea soluției ce se obține după parcurgerea de către solvent a probei solide.

Extracția solid-lichid în strat fix s-a experimentat pe probe de cărbune sub formă de granule cilindrice impregnate cu soluție de CaCl_2 cu două concentrații (15 % și 30 %) și soluție de NaCl de concentrație 10 % și respectiv 20 %, rezultând probe cu concentrații de sare diferite (pentru NaCl : $C_1 = 0.08726$ g NaCl /g cărbune, $C_2 = 0.151203$ g NaCl / g cărbune; pentru CaCl_2 : $C_1 = 0.1334$ g CaCl_2 / g cărbune, $C_2 = 0.2884$ g CaCl_2 / g cărbune). S-a operat la mai multe valori de temperatură și de debite de apă demineralizată iar raportul înălțimea stratului/diametrul stratului (H/D) a fost de 2.5 pentru probele cu CaCl_2 și de 4.16. Raportul diametru coloană/diametru echivalent al granulei (D/d_e) a fost aproximativ 10, la alegerea acestuia având în vedere rezultatele prezentate în capitolul anterior.

4.3. Rezultate și discuții

Relații de calcul

Gradul de extracție, definit de cantitatea de sare extrasă (care a trecut din solid în apă) raportată la masa de sare aflată inițial în proba de solid supusă extracției, este calculat cu relația:

$$\eta = \frac{M_v \rho}{m_s^0 x_A} \sum_i \bar{Y}_{A,i} \Delta t_i \quad (4.1)$$

Viteza de extracție, definită ca masa de sare extrasă din unitatea de strat de probă pe unitatea de timp, prin relația:

$$v_e = \frac{M_v (c_{A,i-1} - c_{A,i})}{V_{ST} \Delta t_i} \quad (4.2)$$

Pentru modelarea matematică s-au luat în considerare următoarele aspecte:

- difuzia sării extrase are loc conform legii a 2-a Fick (relația 4.3)

$$N_A = k \cdot A (c_A^* - c_A) = k \cdot a \cdot V_{ST} (c_A^* - c_A) \quad (4.3)$$

- granulele își păstrează forma și mărimea;
- toate granulele au aceeași suprafață specifică;

- curgerea este laminară;
- suprafața de transfer este perfect udată de lichid;
- concentrația sării în faza lichidă este aceeași în orice punct.

Fluxul transferat în extracția solid-lichid poate fi exprimat de relația (4.6) care reprezintă modelul matematic al procesului:

$$\ln(c_A^* - c_A) = -\frac{kA}{V_{ST}} t + \ln(c_A^* - c_{A0}) = -k \cdot a \cdot t + \ln(c_A^* - c_{A0}) \quad (4.6)$$

Panta drepte ce se obține la reprezentarea ecuației (4.6) conține valoarea coeficientului de transfer de masă, k , astfel încât valoarea acestuia se poate exprima prin relația (8):

$$\operatorname{tg} \alpha = k \cdot a \quad (4.7)$$

Notații

- η - gradul de extracție, adimensional; V_e - viteza de extracție, $\text{kg/m}^3_{\text{strat}} \cdot \text{s}$
 M_v - debitul de lichid (apă demineralizată) la intrarea în stratul de probă, m^3/s
 m_s^0 - masa solidului din stratul de probă în momentul inițial, kg
 x_A - fracția de masă a sării din stratul de probă în momentul inițial
 $\bar{Y}_{A,i}$ - concentrația sării din faza lichidă la ieșire din strat (kg sare/kg apă)
 Δt_i - intervalul de timp între două citiri, s ; t - timpul de extracție, s ;
 V_{ST} - volumul stratului de solid, m^3
 ρ - densitatea apei demineralizate, kg/m^3
 $C_{A_{i-1}}, C_{A_i}$ - concentrații ale sării la ieșirea din strat, kg/m^3 ;
 C_A^* - concentrația sării extrase la echilibru, kg/m^3 ; C_{A_i} - concentrația sării extrase la momentul i , kg/m^3
 C_{A0} - concentrația sării extrase la momentul inițial, kg/m^3 ;
 k - coeficient de transfer de masă, s^{-1}
 A - suprafața de transfer de masă (externă și internă a granulei solide poroase), m^2
 a - suprafața specifică a granulelor solide poroase, m^2/m^3

4.3.4. Influența debitului de lichid asupra vitezei de extracție

Studiind variația vitezei de extracție ce se obține prin aplicarea relației (4.2) valorilor determinate experimental, se observă că se deosebesc două etape ale procesului de extracție (figura 4.10):

1. în prima etapă, corespunzătoare intervalului 0-500 s are loc spălarea granulei la exterior și viteza procesului este determinată de coeficientul de difuzie moleculară și debitul lichidului de spălare, (apa demineralizată), care impune regimul hidrodinamic.

2. în cea de-a doua etapă, la timpi mai mari de 500 s, difuzia în canalele interioare ale particulei de cărbune este determinantă pentru extracție, astfel încât valoarea debitului fazei lichide intervine în măsură mai mică în valoare vitezei procesului de extracție, hotărâtoare fiind afinitatea solut-fază solidă, forma și mărimea porilor.

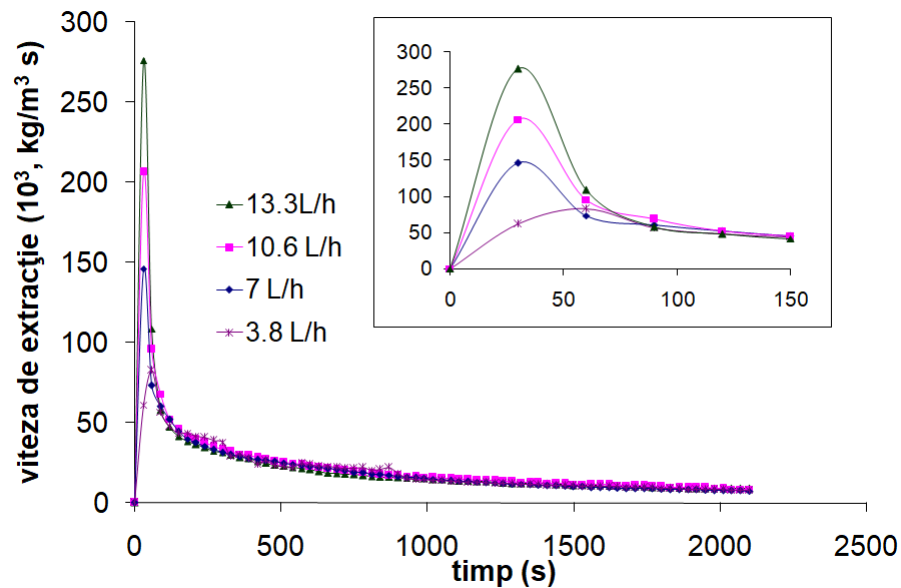


Figura 4.10. Viteza de extracție la 30 °C și debite diferite pentru extracția din probe cu concentrație C_1 de CaCl_2

4.3.5. Influența temperaturii asupra vitezei de extracție

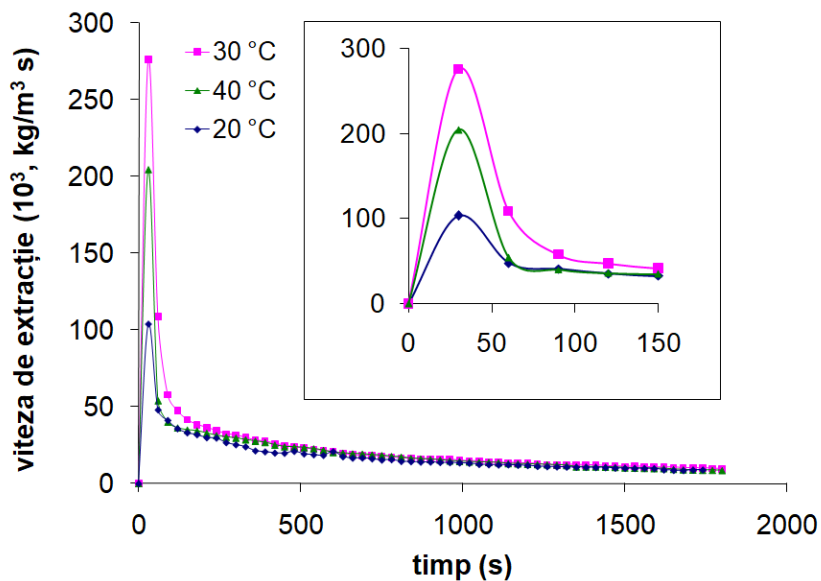


Figura 4.13. Viteza de extracție la 13.3 L/h și temperaturi diferite la extracția din probe cu concentrație C_1 de CaCl_2

Influența pozitivă pe care creșterea temperaturii o are asupra vâscozității determină o intensificare a procesului de extracție prin creșterea coeficientului de difuzie. Procesul se desfășoară astfel la debite mici. La debit mare viteza procesului de extracție este determinată de timpul de contact între faza lichidă și cea solidă, ceea ce duce la înregistrarea unei temperaturi optime de extracție (figura 4.13).

4.3.6. Variația vitezei de extracție cu cantitatea de sare din probă

Figura 4.14 prezintă influența pozitivă a creșterii cantității de sare în proba inițială asupra vitezei de extracție.

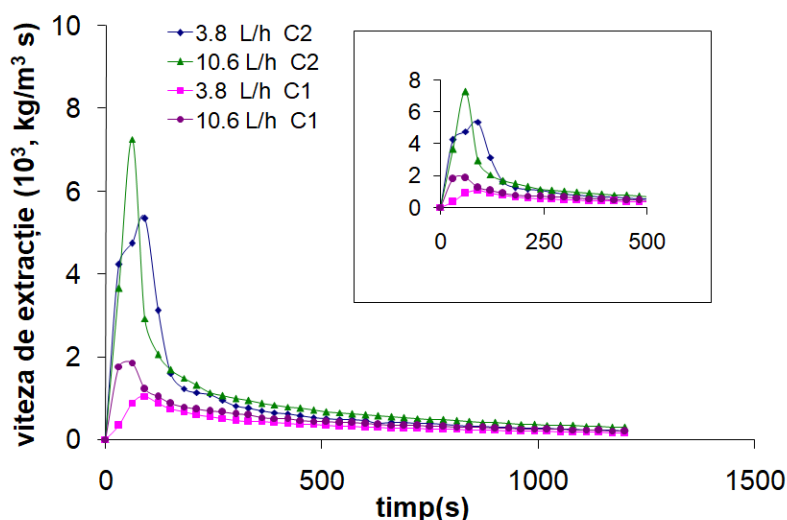


Figura 4.14. Viteza de extracție la 40°C pentru probe cu cantitate diferită de sare (NaCl)

O cantitate mai mare de sare în probă determină o viteză mai mare de extracție prin creșterea gradului de dispersie și prin scăderea timpului de extracție.

4.3.7. Estimarea procesului de extracție în funcție de coeficientul de transfer de masă

Procesul de extracție poate fi apreciat prin compararea valorilor coeficientului de transfer de masă la extracție, sub forma produsului $k \cdot a$. Acesta poate fi calculat pe baza modelului din ecuația (4.6) și (4.7), aplicat datelor experimentale, sau direct pe baza fluxului de sare transferat din faza solidă în lichid conform relației (4.9):

$$k \cdot a = \frac{\Delta m_{\text{CaCl}_2}}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\Delta c_m} \quad (4.9)$$

unde:

$$\Delta c_m = C_{\text{sat}} - \sum c_i \quad (4.10)$$

$$\Delta m_{\text{CaCl}_2} = M_v \cdot \Delta t \cdot \sum c_i - M_v \cdot \Delta t \cdot \sum c_{i-1} \quad (4.11)$$

Dacă se aplică modelul matematic dat de relația (4.6) și se reprezintă grafic variația diferenței de concentrație în intervalul de timp 500-2100 s, dependența este reprezentată de o dreaptă. Panta dreptelor corespunzătoare fiecărui debit dă aprecierea cantitativă a transferului de masă sub forma produsului $k \cdot a$. Astfel de dependențe sunt redată grafic în figura 4.16 pentru cantitate mică de sare în probă la 30 °C.

Produsul $k \cdot a$ se obține și prin calcul ca raport între masa de CaCl_2 extrasă într-un interval mic de timp (30 s) raportată la variația medie de CaCl_2 în probă la o anumită temperatură. Valorile rezultate pentru cantitate mare de sare (CaCl_2) în probă, la 20 °C, sunt grafic în figura 4.18 și 4.18 bis.

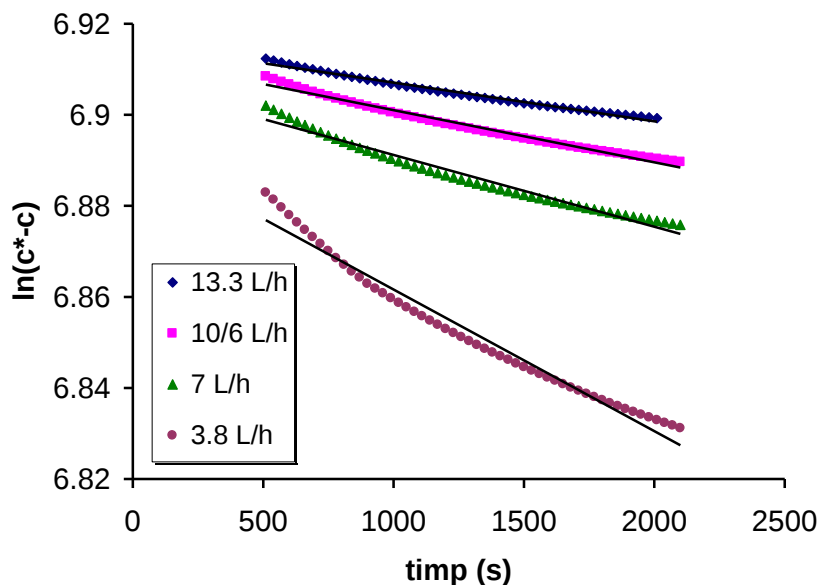


Figura 4.16. Variația diferenței de concentrație în timp la extracția CaCl_2 la 30 °C , debite de solvent diferite, cantitate mică de sare în probă, $C_1 = 0.1334$ g/g

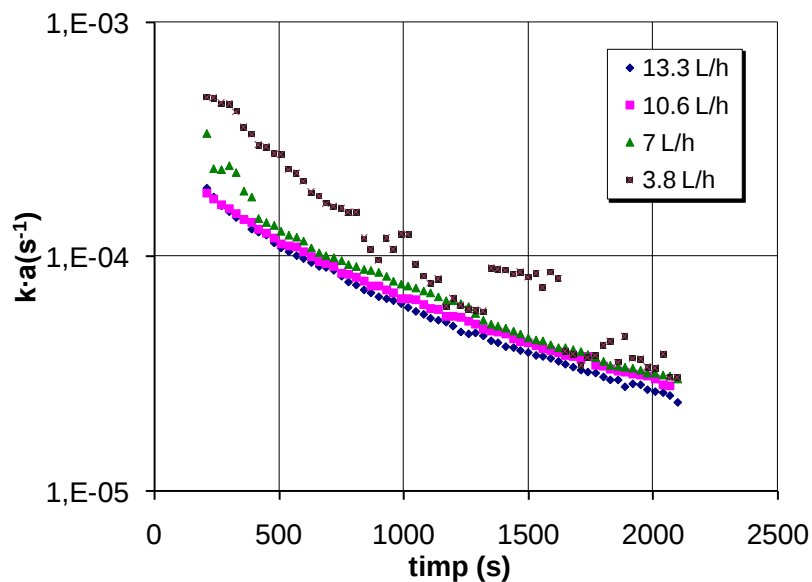


Figura 4.18. $k \cdot a$ pentru extracția CaCl_2 la 20 °C, debite diferite de solvent și cantitate mare de sare în probă, $C_2=0.2884$ g/g

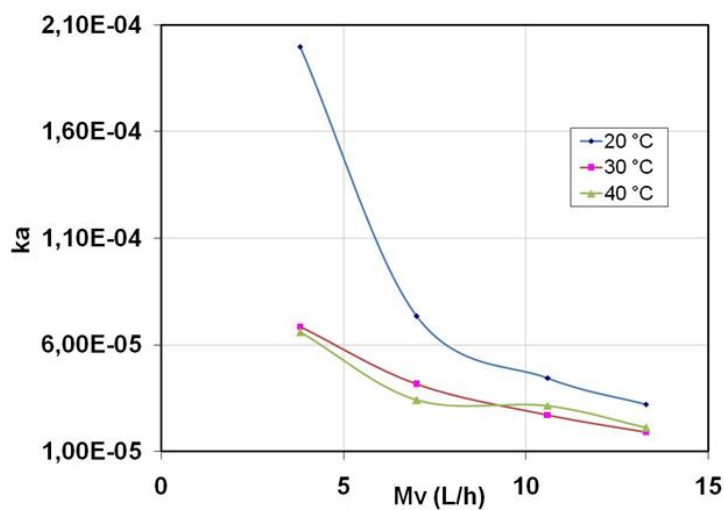


Figura 4.18. bis
 $k \cdot a$ pentru extracția CaCl_2 la 20 °C, debite diferite de solvent și cantitate mare de sare în probă, $C_2=0.2884$ g/g

4.3.7.3. Coeficientul de transfer de masă pentru concentrații inițiale diferite ale sării în probă

Valorile pentru produsul $k \cdot a$, figura 4.19, arată o intensificare a transferului de masă odată cu creșterea cantității de sare în proba supusă extracției.

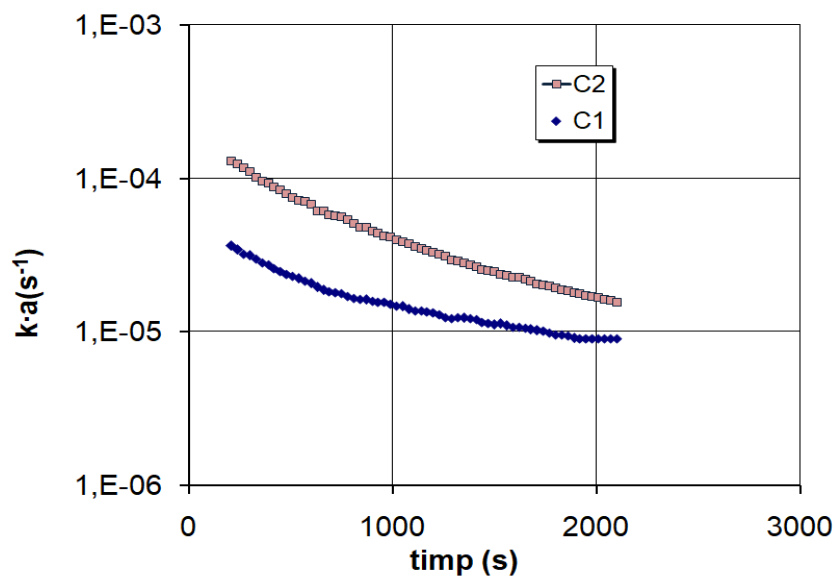


Figura 4.19. $k \cdot a$ pentru extracția CaCl_2 la 30 °C, debit de solvent de 13.3 L/h, concentrații diferite de sare în probă

4.3.7.4. Influența temperaturii asupra coeficientului de transfer de masă

La același debit de lichid produsul $k \cdot a$ crește cu scăderea temperaturii, creșterea fiind mai evidentă pentru timpi de extracție mai mari (figura 4.22) ca urmare a influenței difuziei interne.

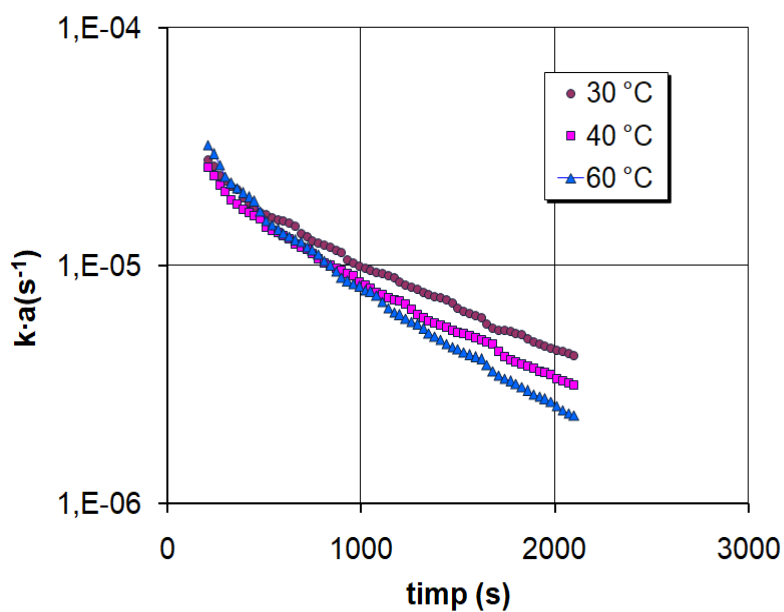


Figura 4.22. $k \cdot a$ pentru extracția NaCl la temperaturi diferite, debit de solvent de 7 L/h și cantitate mare de sare în probă

4.4. Concluzii

Extracția solid-lichid este un proces complex influențat de numeroși factori care are loc în două etape: spălarea exterioară a materialului solid și extracția din interiorul materialului solid.

Studiile prezentate în acest capitol au arătat că debitul de lichid folosit, cantitatea inițială de solut din probă, precum și temperatura sunt factorii care influențează semnificativ procesul de extracție (eficacitatea separării, coeficientul de transfer de masă). Rezultatele obținute arată că raportul solid/solut este factorul ce influențează în mod hotărâtor procesul.

Debitul de lichid folosit în extracție nu influențează foarte mult, procesul fiind determinat de difuzia internă.

S-a înregistrat o temperatură optimă, ce ar putea fi cauzată de scăderea timpului de contact dintre solid și lichid, urmare a scăderii vâscozității lichidului, deși creșterea temperaturii intensifică difuzia.

Procesul este descris de un model matematic care permite calculul coeficientului de transfer de masă, valorile rezultate fiind apoi comparate cu valorile obținute experimental în condiții de curgere laminară, în film subțire. Valoarea coeficientului de transfer de masă este dificil de obținut întrucât este dificil de apreciat suprafața de contact fază lichidă - granule solide. Ca urmare, aceasta s-a estimat prin produsul $k \cdot a$, obținut prin aplicarea unui model matematic. Produsul $k \cdot a$ a fost calculat în două moduri: ca medie pentru intervalul de timp în care procesul este determinat de difuzia internă și pentru intervale mici de timp. Valorile obținute sunt determinate de temperatură și de cantitatea inițială de solut din probă.

Eficacitatea separării este determinată de capacitatea de reținere a componentelor de către faza solidă, de interacțiunea dintre solut și faza staționară, interacțiune manifestată prin forțe de tip Van der Waals și London.

Scăderea vitezei de extracție și a gradului de extracție pe durata desfășurării procesului ar putea fi determinată de scăderea gradientului de concentrație în partea inferioară a stratului de probă prin creșterea gradului de compresibilitate și apariția fenomenului de blocarea a porilor.

Capitolul 5. Cinetica transferului de masă la spălarea în strat fluidizat a sărurilor cu concentrație mare

Folosirea stratului fluidizat ca tehnică de intensificare a transferului de masă se bazează pe suprafața mare între faza solidă și faza fluidă ceea ce conduce la creșterea coeficientului de transfer de masă (Oboirien *et al.*, 2013; Zeng *et al.*, 2015; Epstein, 2003).

Studiul prezentat în cele ce urmează și-a propus următoarele obiective:

- determinarea factorilor ce influențează viteza de extracție a unui component dintr-o matrice solidă la spălare cu un lichid în strat fluidizat;
- calculul coeficientului de transfer de masă de la extracția unei sări dintr-o probă solidă, în strat fluidizat folosind ca agent de fluidizare lichidul ce scoate sarea din probă;
- comparația extracției solid-lichid în strat fluidizat și strat fix.

5.2. Materiale și metode, tehnică experimentală

Pentru studiul extracției solid-lichid în strat fluidizat s-a folosit o coloană de sticlă termorezistentă cu înălțimea de 700 mm și diametrul de 55 mm, componenta principală a instalației prezentate în figura 5.1.

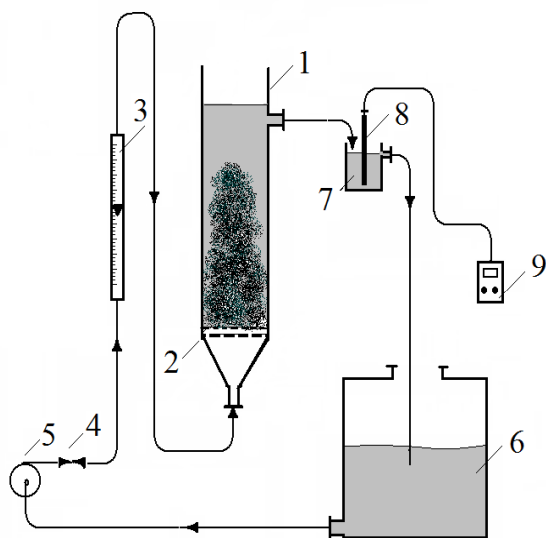


Figura 5.1. Instalație de extracție solid-lichid cu fluidizarea stratului de solid

1-coloana de extracție, 2- difuzor, 3- debitmetru, 4-ventil, 5-pompă, 6- vas de colectare, 7- celulă pentru probă, 8- sondă conductometrică, 9- conductometru

Stratul de material supus extracției a fost constituit din particule de cărbune cu formă cilindrică ($d_{ech,p} = 3-4$ mm) și sferică ($d_p = 2$ mm). Granulele solide au fost impregnate anterior cu soluție de $CaCl_2$ de concentrații de 15 %, 5.1 %, 1.5 %.

Fluidizarea stratului solid s-a realizat cu apă demineralizată.

Debitmetrul (3) reglează și menține la nivelul stabilit debitul de apă demineralizată ce pătrunde în coloana (1) pe la partea inferioară prin sistemul de distribuție (2). Acesta previne formarea canalelor preferențiale de curgere. Lichidul de spălare împreună cu sarea extrasă este evacuat în

vasul de colectare (6) de unde se recirculă cu pompa (5). Apa demineralizată folosită ca agent de fluidizare și în același timp ca solvent pentru CaCl_2 circulă prin instalație cu un debit constant ales având în considerare vitezele minime de fluidizare și respectiv vitezele de antrenare ale granulelor de solid. Experimentele a fost conduse la presiune atmosferică și o temperatură de aproximativ 25 °C.

Concentrația CaCl_2 în soluția de spălare s-a măsurat prin metoda conductometrică. Pentru aceasta s-a măsurat conductivitatea soluției de spălare la ieșirea din coloană, în celula pentru probă (7) și în vasul de colectare a extractului (6). Conductivitatea s-a măsurat în probe de 10 ml de soluție de spălare colectată la evacuarea din coloana de extracție, la fiecare minut, și respectiv probe de 10 ml de soluție de spălare luată din vasul de colectare (6).

5.3. Rezultate și discuții

Pentru modelarea matematică s-au luat în considerare următoarele aspecte:

- difuzia sării extrase are loc conform legii a 2-a Fick ;
- granulele își păstrează forma și mărimea;
- toate granulele au aceeași suprafață specifică;
- curgerea este laminară;
- suprafața de transfer este perfect udată de lichid;
- concentrația sării în faza lichidă este aceeași în orice punct.

Modelul matematic al procesului de extracție solid-lichid este dat de relația :

$$\ln(c_A^* - c_A) = -\frac{kA}{V_{ST}} t + \ln(c_A^* - c_{A0}) = -k \cdot a \cdot t + \ln(c_A^* - c_{A0}) \quad (5.6)$$

Panta dreptei ce se obține la reprezentarea ecuației (5.6) conține valoarea coeficientului de transfer de masă, k , astfel încât valoarea acestuia se poate exprima prin relația (5.8):

$$\text{tg} \alpha = k \cdot a \quad (5.7)$$

$$k \cdot a = \frac{1}{t} \ln \frac{(c_A^* - c_{A0})}{(c_A^* - c_A)} \quad (5.8)$$

5.3.1. Influența cantității inițiale de solut în probă asupra vitezei de extracție

În urma studiilor realizate se constată că există două etape ale procesului de extracție solid-lichid în strat fluidizat (figura 5.2).

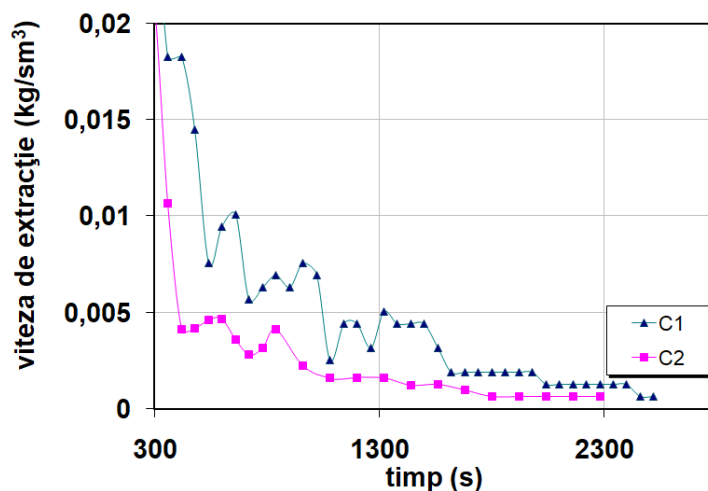


Figura 5.2. Viteza de extracție pentru granule sferice în strat fluidizat

1. într-o primă etapă, corespunzătoare unui interval 0-500 s, viteza de extracție este mult mai mare pentru proba cu concentrație mare de CaCl_2 . În această etapă are loc spălarea granulelor la exterior. Cum debitul de lichid se păstrează constant, iar componentul extras este același, viteza de extracție va fi determinată de cantitatea inițială de CaCl_2 în proba solidă.

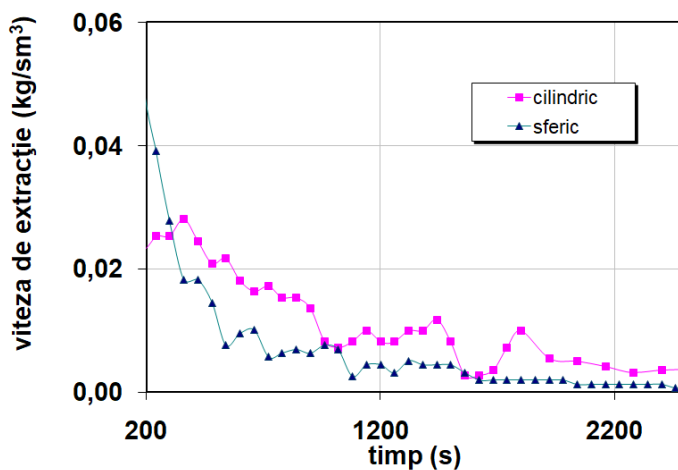


Figura 5.4. Viteza de extracție din granule cilindrice și sferice în strat fluidizat la concentrație C_1

2. în cea de-a doua etapă, la timpi mai mari de 500 s, extracția este determinată de difuzia în canalele interne ale granulei de cărbune, hotărâtoare fiind afinitatea solut-fază solidă, forma și

mărimea porilor. În acest fel valorile vitezei de extracție sunt foarte apropiate în special la valori ale timpului mai mari de 1500 s.

Comparând valorile vitezei de extracție pentru cele două tipuri de probă se constată că într-o primă etapă se înregistrează valori mai mari pentru granulele sferice, apoi pentru cele cilindrice (figura 5.4). Aceasta se explică prin spălarea mai rapidă a suprafeței exterioare în cazul granulelor sferice, urmată de transferul solutului din interiorul solidului unde suprafața specifică mai mare a granulelor cilindrice determină viteze mai mari ale procesului.

5.3.3. Estimarea transferului de masă la extracție prin coeficientul de transfer $k \cdot a$

Cantitatea de solut din proba supusă extracției influențează coeficientul de transfer de masă în prima etapă a procesului, determinată de debitul de lichid ce spală suprafața exterioară a granulelor solide (figura 5.9). La timpi mai mari, când procesul este determinat de difuzia internă, coeficientul de transfer de masă înregistrează valori foarte apropiate indiferent de cantitatea inițială de solut în probă ($t \geq 1000$ s).

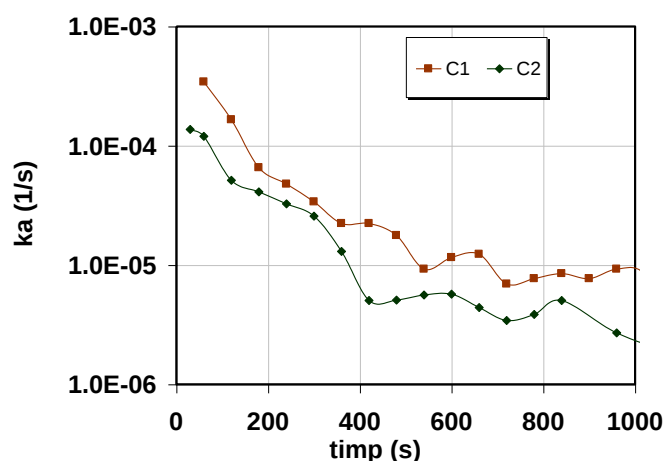


Figura 5.9. Coeficientul de transfer de masă sub forma produsului $k \cdot a$ pentru extracția din granule sferice în strat fluidizat

În cazul granulelor cilindrice coeficientul de transfer de masă înregistrează valori sensibil mai mari pentru concentrația mai mare a solutului în proba supusă extracției.

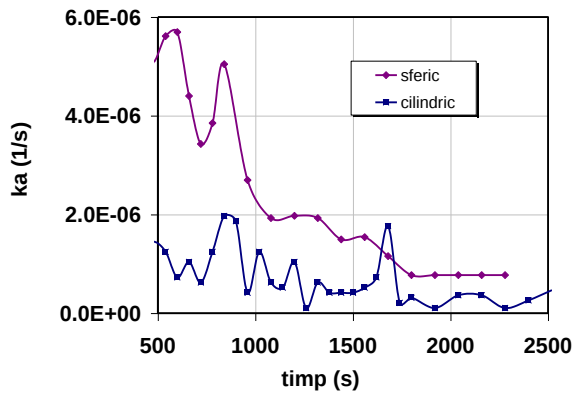


Figura 5.10.

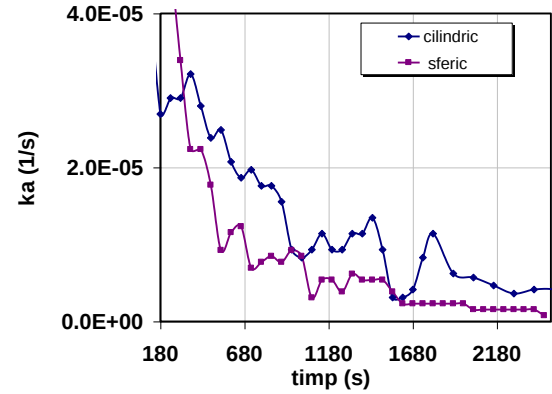


Figura 5.11.

Coeficientul de transfer de masă sub forma produsului $k \cdot a$ pentru granule cilindrice și sferice cu concentrație C_2 (Figura 5.10) și C_1 (Figura 5.11)

Pentru aceeași concentrație a soluției de impregnare, a granulelor sferice și cilindrice, s-au înregistrat valori mai mari pentru coeficientul de transfer de masă în cazul granulelor cilindrice care au suprafață specifică mai mare pentru concentrația mare, C_1 , și valori mai mari în cazul granulelor sferice pentru concentrația mai mică, C_2 (figura 5.10 și 5.11).

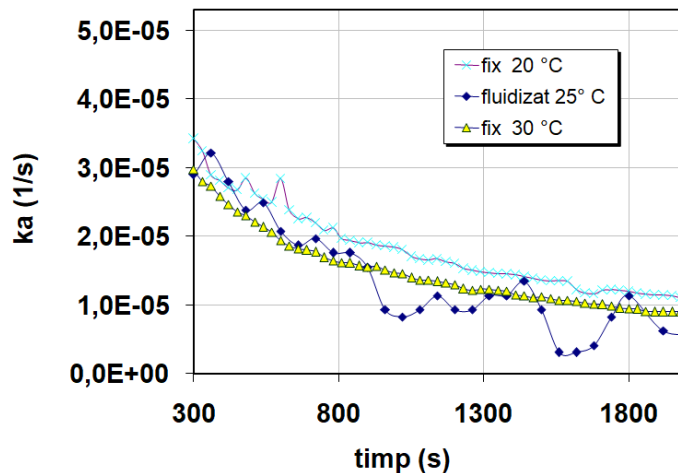


Figura 5.12. Coeficientul de transfer de masă la extracția din particule cilindrice

Urmărind datele din figura 5.12, se observă că valorile coeficientului de transfer de masă la fluidizarea stratului de probă pentru intervalul 300-1000 s se încadrează între valorile pentru stratul fix de probă la 20 °C și respectiv 30 °C.

5.4. Concluzii

Procesul de extracție are loc în două etape. Jetul de apă demineralizată spală într-o primă etapă, corespunzătoare unor timpi între 0-500 s, sarea de la suprafața granulelor solide, apoi pe măsură ce pătrunde în interiorul granulelor va scoate sarea din porii acestora ($t \geq 500$ s).

Cantitatea de substanță extrasă, precum și viteza de desfășurarea a procesului este influențată, în special, în prima etapă de conținutul inițial al acesteia în probă.

Viteza de extracție este mai mare în prima fază a procesului pentru granulele cu conținut mai mare de CaCl_2 .

La o evaluare a coeficientului de transfer de masă, se observă că acesta se păstrează în aceleași limite indiferent de concentrația CaCl_2 folosită la impregnarea probei sau forma granulelor.

Atât pentru stratul fix cât și pentru stratul fluidizat de probă valoarea coeficientului de transfer de masă depinde de difuzia internă. Difuzia internă depinde de material și interacțiunea solut material poros și mai puțin de metoda de contactare probă solidă lichid de spălare.

Potrivit literaturii fluidizarea asigură o suprafață de contact mare ceea ce ar duce la intensificarea transferului de masă și ar conduce la creșteri importante ale coeficienților de transfer de masă. Rezultatele studiului nu verifică aceste teorii, la fel ca și cele obținute de Khattab et al., 2014, deoarece după spălarea exterioară a granulelor, procesul este determinat de difuzia internă și de interacțiunea solut-fază solidă, interacțiuni de tip Van der Waals și London.

Capitolul 6. Transfer de masă la extracția din plăci plane poroase

Există multe aplicații ce implică transferul de masă dintr-o fază solidă reprezentată de un material poros sub formă de placă și o fază lichidă care curge. Trecerea fluidelor prin și în jurul materialelor poroase, des întâlnită atât în mediul natural cât și în diverse ramuri industriale, pune probleme de cinetică, transfer de masă, transfer de căldură, permeabilitate și mecanism de transfer la nivelul interfeței solid-fluid. (Tio și Sadhal, 1994; Abu Zaytoon et al., 2016; Krenn et al., 2011; Zafar et al, 2007; Yokozekia et al, 2004)

La baza transferului de masă este procesul de difuzie al compusului de interes ce se poate găsi compactat sau dispersat în structura poroasă. În timpul extracției concentrația substanței dizolvate variază, ceea ce duce la condiții variabile (instabile). Natura interacțiilor dintre solut și

matricea solidă, precum și mecanismul extracției solid-lichid, depind de compoziția și proveniența materialului solid, în general acestea fiind mai puțin cunoscute.

Rezultatele experimentale prezentate în acest studiu au fost prelucrate pentru:

- determinarea vitezei de extracție a unui compus dintr-o matrice solidă plană;
- determinarea coeficientului global de transfer de masă la extracția din matricea solidă;
- influența unor tipuri de suport poros asupra procesului.

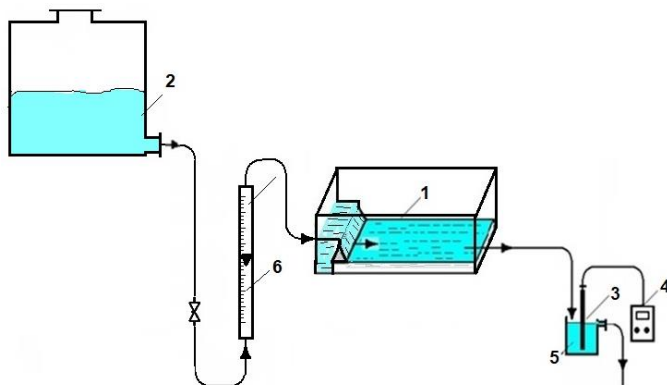


Figura 6.1. Schema de principiu a instalației de extracție solid-lichid din plăci plane

1-dispozitiv de extracție, 2-vas cu solvent, 3- sonda conductometrului, 4- conductometru, 5-celulă pentru probă, 6-rotametrul

6.2. Materiale și metode, tehnică experimentală

Studiul transferului de masă la extracția solid-lichid a fost realizat cu instalația prezentată în figura 6.1.

Configurația experimentală prezentată în figura 6.1 a stat la baza studiului extracției solid-lichid din plăci plane. În dispozitivul (1) se așează placa plană ce constituie proba solidă. Dispozitivul (1) din plexiglas, este construit astfel

încât să nu permită deplasarea fazei lichide decât pe suprafața superioară a plăcii. Lichidul de spălare din vasul de alimentare cu nivel constant (2) trece peste un prag situat imediat înaintea plăcii plane determinând o scaldare uniformă a acesteia. Debitul de fluid asigurat cu un rotametrul conduce la o curgere laminară. La ieșirea din dispozitiv se măsoară conductivitatea soluției de sare obținută cu conductometrul (4).

În studiile realizate s-a lucrat cu trei tipuri de materiale poroase pentru proba supusă extracției, urmărind o porozitate diferită și deci o comportare diferită la transferul de masă. Astfel, placa plană folosită ca material poros supus extracției a fost pe rând din gresie, BCA și cărămidă refractară.

Placile de material poros, pentru a putea fi folosite ca probă în extracția solid-lichid, au fost degresate cu solvent, șlefuite, spălate cu apă și uscate în etuvă timp de 6 h la 80 °C. A urmat apoi impregnarea prin scufundare în soluție de NaCl 5% timp de 48 ore. Extracția sării s-a făcut la temperatura de 20±1 °C și presiune atmosferică, folosind solvent proaspăt. Lichidul de spălare

folosit a fost apa demineralizată cu un debit de 20 L/h în film de 1-2 mm. Concentrația sării în extract a fost înregistrată la intervale de 60 secunde.

Materialele poroase folosite în studiul extracției solid-lichid din placă plană au fost supuse analizei SEM-EDX iar rezultatele sunt prezentate în tabelul 6.1.

Din soluția de sare obținută prin extracție s-au luat probe la ieșirea din dispozitivul (1). Aceste probe au fost analizate conductometric utilizând o curbă de etalonare determinată experimental la temperatura de lucru.

Tabel 6.1. Compoziția probelor în clor și sodiu înainte și după impregnare

Proba/compoziție	Clor (%)	Sodiu (%)
Gresie neimpregnată	-	0.8122
Gresie impregnată	1.4107	1.3131
Caramidă neimpregnată	-	0.4522
Caramidă impregnată	29.6754	29.4638
BCA neimpregnată	-	0.4926
BCA impregnată	2.0140	3.4970

6.3. Rezultate și discuții

Pentru prelucrarea datelor experimentale s-au luat în considerare următoarele ipoteze:

- sarea este distribuită uniform în materialul solid poros;
- forma și mărimea porilor rămâne constantă;
- transferul se face pe toată suprafața plăcii poroase care se află în contact cu lichidul;
- curgerea este laminară (film orizontal);
- suprafața de transfer este perfect udată de lichid;
- concentrația sării în faza lichidă este aceeași în orice punct.

Fuxul de solut care trece în faza lichida este descris de relația :

$$N_A = k \cdot A(c_A^* - c_A) \quad (6.1)$$

Viteza de extracție se calculează conform relației :

$$v_e = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t_i} \quad (6.2)$$

Fluxul de component extras poate fi calculat cu relația :

$$N_A = M_v \cdot \Delta c = M_v \cdot (c_{A_i} - c_{A_0}) \quad (6.3)$$

Notații

M_v - debitul de lichid (apă demineralizată) la intrarea în stratul de probă, m^3/s

Δt_i - intervalul de timp între două citiri, s

$c_A^* - c_A$ - forța motrice a procesului de transfer de masă, kg/m^3

v_e - viteza de extracție, kg/m^2s

k - coeficient global de transfer de masă, $m \cdot s^{-1}$

A - suprafața de transfer de masă, m^2

c_A^* - concentrația sării extrase la echilibru, kg/m^3

c_{A_i} - concentrația sării extrase la momentul i , kg/m^3

c_{A_0} - concentrația sării extrase la momentul inițial, kg/m^3

t - timpul de extracție, s.

6.3.1. Viteza de extracție

Viteza de extracție s-a calculat ca masa de sare extrasă din unitatea de suprafață în unitatea de timp, conform relației (6.2).

Studiile s-au desfășurat pe două tipuri de ceramică tip gresie, notate gresie 1 și gresie 2, apropiate ca dimensiuni.

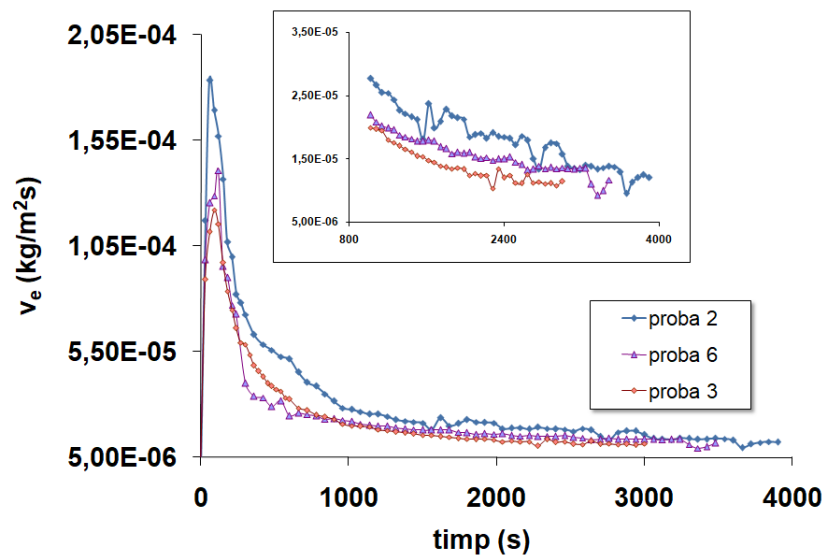


Figura 6.3. Viteza de extracție în plăci tip gresie 1

Figura 6.3 arată o scădere importantă a vitezei în primele 300-400 s, după care panta

devine foarte mică. Valorile obținute sunt foarte apropiate pentru același tip de probă folosită în studiu, diferențe mai mari s-au înregistrat însă pentru valoarea vitezei la cele două probe diferite de gresie. Analiza graficului indică existența a două etape ale procesului.

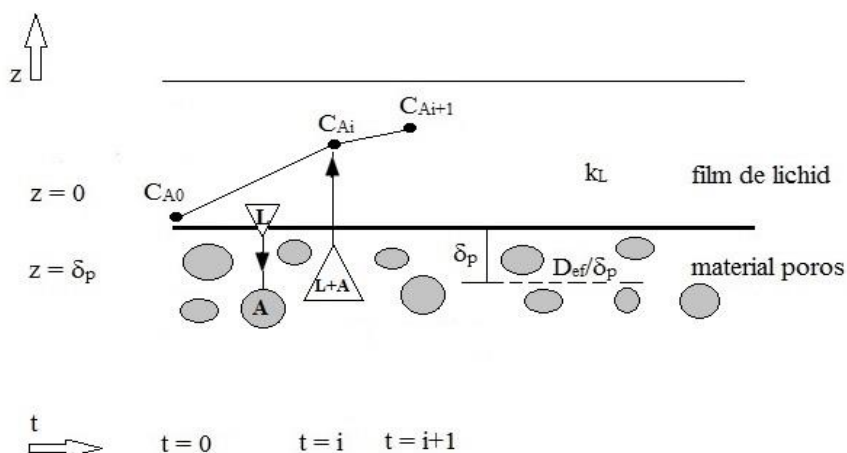


Figura 6.7. Model pentru extracția unei sări din plăci plane poroase

În prima etapă corespunzătoare intervalului 0-300 s are loc o preluare a NaCl de la suprafața plăcii. Urmează o extracție a sării din materialul solid prin pătrunderea treptată a lichidului de spălare în pori atât pe direcție orizontală cât și în profunzime, conform modelului prezentat în figura 6.7. Aceasta este etapa determinantă a procesului. Extracția sării are loc lent datorită procesului lent de difuzie a lichidului în pori, dizolvarea sării, urmată de difuzia fazei lichide spre exteriorul plăcii solide.

6.3.2. Coeficientul de transfer de masă

Conform Zeng et al. (2007) un model 2D este suficient și eficient pentru studiul transferului de masă într-o placă plană. Conform teoriei celor două filme a lui Lewis, coeficientul global de transfer de masă este de dat de coeficientul de transfer de masă în faza continuă, lichidă, și coeficientul de transfer de masă în faza discontinuă, solidă. Ca urmare, în studiile prezentate am considerat că procesul are loc după modelul prezentat în figura 6.7, curgerea fazei lichide se face laminar în film subțire și că extracția are loc în două etape. În prima etapă are loc spălarea sării de la suprafața probei de material solid. În a doua etapă conform modelului

prezentat în figura 6.7 și relației (6.1), are loc o extracție a sării din porii materialului, urmată de difuzia fazei lichide rezultate spre suprafața superioară a plăcii solide.

În prima etapă a procesului coeficientul de transfer de masă este dat de coeficientul de transfer de masă în lichid:

$$\text{pentru } \delta_p = 0 \quad k \cong k_L, \text{ unde } k_L = \frac{D_{sare}}{\delta} \quad (6.4)$$

În a doua etapă, la timpi mari, coeficientul de extracție este determinat de coeficientul de transfer de masă în lichid și de coeficientul de coeficient efectiv de difuzie al sării din materialul solid în faza lichidă:

$$\text{pentru } \delta_p \geq 0 \quad k = f(k_L, k_s), \quad \text{unde } k_s = \frac{D_{ef}}{\delta_p}, \text{ deci}$$

$$k = f\left(k_L, \frac{D_{ef}}{\delta_p}\right) \quad \text{sau} \quad k = \frac{1}{\frac{1}{k_L} + \frac{\delta_p}{D_{ef}}} \quad (6.5)$$

unde: k - coeficient global de transfer de masă, $m \cdot s^{-1}$

k_L - coeficient de transfer de masă în lichid, $m \cdot s^{-1}$

D_{ef} - coeficient efectiv de difuzie în porii solidului

δ - grosimea filmului de lichid, m

δ_p - distanța pe care difuzează sarea în probă spre exteriorul materialului poros, m

Forța motrice a transferului de masă este Δc_{med} , care scade în timp, pe de o parte datorită creșterii concentrației sării în faza lichidă, iar pe de altă parte scăderii concentrației sării în faza lichidă din interiorul matricii poroase. În figura 6.8 este redat profilul scăderii la diferite momente de timp a concentrației sării în proba solidă și scăderea forței motrice a procesului. În ecuația (6.5) termenul care se modifică în timp este δ_p , întrucât distanța pe care trebuie să o parcurgă sarea crește pe măsură ce se defășoară procesul. k_L și D_{ef} au valori care rămân constante în timp. Timpul este cel care determină procesul în a doua etapă întrucât crește distanța pe care o parcurge faza lichidă până la porii ce conțin sare și care trebuie parcursă apoi în sens invers după trecerea sării în lichidul de spălare.

Pornind de la relațiile (6.1) și (6.3) pe baza rezultatelor experimentale s-a calculat coeficientul de transfer de masă mediu cu relația:

$$k_L = \frac{N_A}{A \cdot \Delta c_{med}}, m/s \quad (6.6)$$

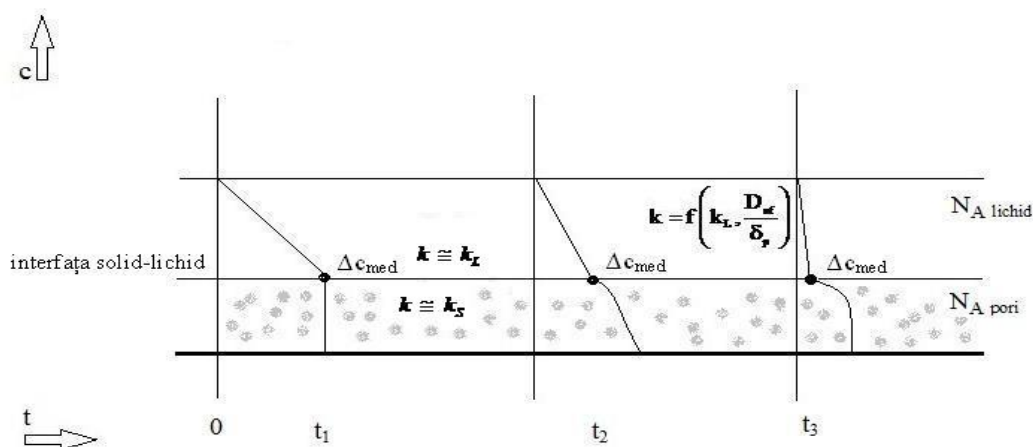


Figura 6.8. Profilul concentrației în apropierea interfeței solid-lichid

Valorile experimentale obținute au fost comparate cu valori determinate din relații existente în literatura de specialitate pentru curgere în condiții laminare: $Re < 3 \times 10^5$ și $0.6 < Sc < 2500$.

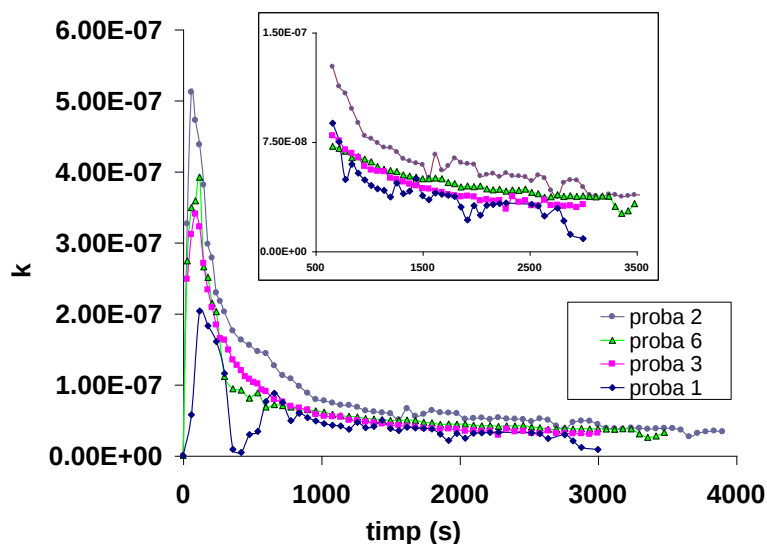


Figura 6.9. Coeficient de transfer de masă pentru extracția NaCl din plăci tip gresie 1

Reprezentarea grafică a valorilor obținute prin aplicarea relației (6.6) pentru datele experimentale la extracția sării din plăci plane tip gresie 1 este redată în figura 6.9 iar comparația

pentru cele trei tipuri de probă în figura 6.13. Aceasta reflectă diferența mare între valorile coeficientului de transfer de masă obținute pentru gresie și cele pentru cărămidă.

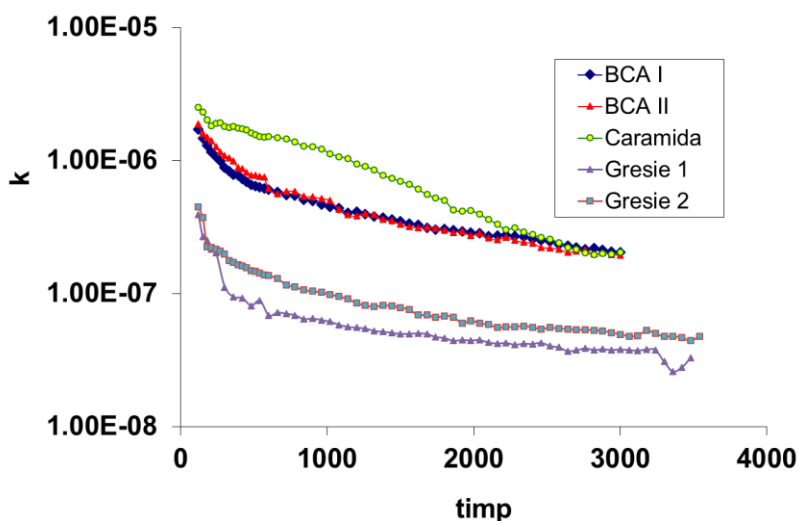


Figura 6.13. Coeficienti de transfer de masă pentru extracția NaCl din plăci plane – comparație

Rezultatele obținute prin aplicarea relației (6.7) pentru debitul de volum la intrarea și la ieșirea de pe placă solidă poroasă supusă extracției sunt prezentate în tabelul 6.2:

Tabel 6.2. Coeficienți de transfer de masă pentru cele tipuri de plăci plane

Tip placă	$k_L(\text{rel. 7})$	$k_{L\text{experimental I}} (0 - 120 \text{ s})$	$k_{L\text{experimental II}} (120 - 3000 \text{ s})$
gresie	$1 \cdot 10^{-6}$	$2.04 \cdot 10^{-7} - 4.47 \cdot 10^{-7}$	$8.66 \cdot 10^{-9} - 4.93 \cdot 10^{-7}$
cărămidă	$1.99 \cdot 10^{-6}$	$2.16 \cdot 10^{-6} - 2.73 \cdot 10^{-6}$	$2.04 \cdot 10^{-7} - 2.52 \cdot 10^{-7}$
BCA	$2.11 \cdot 10^{-6}$	$1.72 \cdot 10^{-6} - 1.88 \cdot 10^{-6}$	$1.94 \cdot 10^{-7} - 2.04 \cdot 10^{-7}$

6.4. Concluzii

Rezultatele obținute în urma studiului arată:

- viteza de extracție și coeficientul de transfer de masă sunt influențate de tipul probei folosite (structură);

- atât pentru viteza de extracție cât și pentru coeficientul de transfer de masă valorile mai mari se obțin pentru probele de cărămidă iar cele minime pentru gresie, proporțional cu

porozitatea și cantitatea de sare înmagazinată, dar și funcție de uniformitatea structurii rețelei poroase;

- coeficientul de transfer de masă conform relației (6.3) este proporțional cu forța motrice a procesului, care scade în timp pentru că scade diferența între concentrația sării în lichid și concentrația sării la suprafața solidului poros;

- valorile mari pentru coeficientul de transfer de masă se obțin corespunzător valorilor mari ale sării în probe, cea mai mare valoare se înregistrează pentru probele de cărămidă care au conținutul cel mai mare de sare (conform tabelului 6.1);

- comparația între datele experimentale și cele obținute prin aplicarea relației (6.7) arată o bună concordanță pentru extracția la timpi mici (domeniul I), iar pentru valori ale timpului mai mari de 120 secunde, relația (6.7) nu poate fi aplicată. În acest domeniu (II) influența difuziei în porii materialului este importantă.

- coeficientul de transfer de masă obținut experimental este cel global și însumează rezistența la transferul de masă de la interfața în lichid, precum și rezistența la difuziune în interiorul materialului poros. Coeficientul obținut din calcul este cel care descrie doar transferul de masă în filmul de lichid.

Concluzii finale

Teza de doctorat “Studiul transferului de masă la extracția solid-lichid” abordează o operație clasică de separare, dar care continuă să preocupe cercetătorii.

Acest interes este datorat pe de o parte numărului mare de domenii de aplicare, iar, pe de altă parte diversității componentelor implicate în proces (matricea solidă poroasă, solutul, solventul). Tot aici trebuie menționate diversele modalități de intensificare a procesului, îndeosebi cele ce țin de condițiile operare.

Capitolul 2 prezintă instalațiile concepute și realizate pentru investigarea transferului de masă solid - lichid la dispunerea materialului solid în stat fix, în strat fluidizat sau sub formă de placă plană.

Capitolul 3 face cunoscute rezultatele pentru durata medie de staționare și coeficientul de dispersie axială la curgerea unui lichid (apa demineralizată) printr-un strat fix de granule de cărbune. Studiile s-au făcut la diferite debite ale fazei lichide, la mai multe temperaturi și pe strat de cărbune a cărui înălțime a variat ca și diametrul coloanei folosite.

S-au determinat experimental funcția de distribuție a duratelor de staționare $E(\theta)$ și numărul de celule n , apoi, pe baza acestora, coeficientul de dispersie axială D_L .

Factorii care influențează valoarea coeficientului de dispersie D_L sunt: viteza fazei lichide, temperatura, înălțimea stratului fix și cantitatea de trasor introdusă în sistem.

Numărul de celule, n , rezultat din datele experimentale a fost comparat cu date obținute pe baza unui model de dispersie celulară. În urma analizei s-a constatat că valori apropiate pentru funcția de distribuție a duratelor de staționare, $E(\theta)$, s-au realizat pentru debite mici ale fazei lichide.

Coeficientul de dispersie axială crește cu viteza lichidului și are valorile cele mai mari la temperatura cea mai mare (65 °C) și pentru cea mai mare concentrație a trasorului (20 %).

Capitolul 4 reflectă rezultatele studiilor privind extracția solid lichid dintr-un strat fix de granule cilindrice de cărbune la trecerea unui flux de apă demineralizată.

Rezultatele obținute pun în evidență faptul că extracția solid-lichid este un proces complex care se desfășoară în două etape: spălarea exterioară a materialului solid, extracția din interiorul materialului solid.

Rezultatele studiului arată efectul pozitiv al creșterii raportului solut/solid.

Coeficientul de transfer de masă și viteza de extracție sunt influențate de temperatură. Variația temperaturii influențează forța motrice a procesului prin modificarea solubilității compusului extras, dar și a densității și vâscozității fazei lichide. S-a înregistrat o temperatură optimă, ce ar putea fi cauzată de scăderea timpului de contact dintre solid și lichid, urmare a scaderii viscozității lichidului, deși creșterea temperaturii intensifică difuzia.

Debitul de lichid determină viteza de extracție și coeficientul de transfer de masă, prin acțiunea asupra grosimii stratului limită hidrodinamic și de transfer de masă, doar în prima etapă a procesului. În cea de a doua etapă difuzia internă este cea care determină procesul și influența debitului de lichid este nesemnificativă.

Pentru granulele solide poroase suprafața de contact dintre fază lichidă și granulele poroase este variabilă și dificil de măsurat. Ca urmare, coeficientul de transfer de masă s-a estimat prin produsul $k \cdot a$, obținut prin aplicarea unui model matematic pentru condiții de curgere laminară, în film subțire.

Produsul $k \cdot a$ a fost calculat în două moduri: ca medie pentru intervalul de timp în care procesul este determinat de difuzia internă și ca sumă pentru intervale mici de timp.

Eficacitatea separării este determinată de capacitatea de reținere a componentilor de către faza solidă, de interacțiunea dintre solut și faza staționară, interacțiune manifestată prin forțe de tip Van der Waals și London.

Scăderea vitezei de extracție și a gradului de extracție pe durata desfășurării procesului ar putea fi determinată de scăderea gradientului de concentrație în partea inferioară a stratului de probă prin creșterea gradului de compresibilitate și apariția fenomenului de blocarea a porilor.

În *capitolul 5* sunt prezentate rezultatele obținute la tranferul de masă dintr-un material solid poros fluidizat, agentul de fluidizare fiind în același timp solventul pentru compusul extras. În experimente s-a folosit metoda de concentrare a extrasului prin recircularea fazei lichide.

Rezultatele studiului au arătat, ca și la extracția solid-lichid din granulele poroase așezate în strat fix, existența celor două etape în desfășurarea procesului.

Cantitatea inițială de solut în probă este factorul care influențează viteza de desfășurare a procesului și gradul de extracție.

Coeficientului de transfer de masă este independent de forma granulelor solide, structura porilor fiind cea care influențează difuzia internă, determinantă a procesului în adoua etapă.

Potrivit literaturii fluidizarea asigură o suprafață de contact mare ceea ce ar duce la intensificarea transferului de masă și ar conduce la creșteri importante ale coeficienților de transfer de masă. Rezultatele studiului nu verifică aceste teorii, la fel ca și cele obținute de Khattab et al., 2014, deoarece după spălarea exterioară a granulelor, procesul este determinat de difuzia internă și de interacțiunea solut-fază solidă.

Capitolul 6 cuprinde datele obținute pentru studiul transferului de masă dintr-un solid poros sub formă de placă plană scăldat de un flux de solvent de debit cunoscut. De asemenea s-a propus un model pentru extracția unei sări din plăci plane poroase.

Structura materialului solid poros este cea care influențează viteza de extracție și coeficientul de transfer de masă. Aceste materiale poroase au fost caracterizate prin tehnica SEM-EDX.

Atât viteza de extracție cât și coeficientul de transfer de masă sunt influențate pozitiv de cantitatea de sare înmagazinată.

Forța motrice a procesului scade în timp pentru că scade diferența între concentrația sării în lichid și concentrația sării la suprafața solidului poros.

Comparația între datele experimentale și cele obținute prin aplicarea modelului matematic arată o bună concordanță pentru extracția la valori mici ale timpului de extracție. Coeficientul obținut din calcul este cel care descrie doar transferul de masă în filmul de lichid.

Coeficientul de transfer de masă obținut experimental este cel global și însumează rezistența la transferul de masă de la interfața în lichid, precum și rezistența la difuziune în interiorul materialului poros.

Diseminarea rezultatelor cercetărilor s-a realizat prin patru comunicări științifice la conferințe naționale și internaționale, și publicarea a șase articole (două în reviste cotate ISI, patru în reviste recunoscute BDI).

Activitate științifică

Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. Popa M., Mămăligă I., Petrescu S., Iacob Tudose E.T., (2015), Axial Dispersion Study in Fixed Bed Columns, *Revista de chimie*, **66**(5), 668-672.
2. Popa M., Iacob Tudose E.T., Mămăligă I., (2018), Mass Transfer in Solid –Liquid Extraction at High Concentration – acceptată pentru publicare în *EEMJ*, **17**(4), 827-840.

Lucrări publicate în reviste cotate BDI

1. Popa M., Iacob Tudose E.T. and Mămăligă I., (2013), Solid-Liquid Extraction – an old but still future promising method, *Bulletin of the Polytechnic Institute from Iasi, Section Chemistry and Chemical Engineering*, **59**(1), 47-60.
2. Popa M., Iacob Tudose E.T. and Mămăligă I., (2013), Leaching kinetics of a fluidized bed with high salt concentration, *Bulletin of the Polytechnic Institute from Iasi, Section Chemistry and Chemical Engineering*, **63**(1).
3. Popa M., Iacob Tudose E.T. and Mămăligă I., (2017), Mass transfer at the extraction from porous slabs, *Romanian Chemical Engineering Society Bulletin*, **4**(2).

Comunicări științifice

1. Petrescu S., Mămăligă I., Popa M., Studiul amestecării axiale în coloane de extracție solid-lichid, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași, 17-19 nov. 2009.
2. Popa M., Iacob Tudose E.T. and Mămăligă I., Horoba D.L., Petrescu S., Cinetica extracției solid-lichid în strat fix, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași, 17-19 noiembrie 2010.

3. Popa M., Iacob Tudose E.T., Nechita M., Mămăligă I., An Experimental Study of Leaching in a Fixed Bed Column, Centenary of Education in Chemical Engineering, 100th Anniversary of Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Iași, 2012.
4. Popa M., Iacob Tudose E.T., Nechita M., Mămăligă I., An Experimental Study of Leaching in a Fixed Bed Column, 4th International Conference on Process Engineering and Advanced Materials, Romania, Iași, nov. 2016.

Bibliografie selectivă

- Abali Y., Bayca S.U., Mistincik E., (2006), Kinetics of Oxalic Acid Leaching of Tincal, *Chemical Engineering Journal*, **123**, 25–30.
- Aguilera J., Garcia H., (1989), Protein Extraction from Lupin Seeds, *International Journal of Food Science & Technology*, **24**.
- Bartlett, Robert W., (1992), *Solution mining : leaching and fluid recovery of materials*, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia.
- Cussler E.L., (1997), *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press.
- Geankoplis, Christie, (2003), *Transport Process and Separation Principles*, 4th Edition, Pretence Hall, New Jersey.
- Grathwohl Peter, Susset Bernd, (2009), Comparison of Percolation to Batch and Sequential Leaching Tests, *Waste Management*, **29**, 2681–2688.
- Haiyu Yang, Jingyang Liu, Jiakuan Yang, (2011), Leaching Copper from Shredded Particles of Waste Printed Circuit Boards, *Journal of Hazardous Materials*, **187**, 393–400.
- Krishna R., van Baten J.M., (2011), Influence of adsorption on the diffusion selectivity for mixture permeation across mesoporous membranes, *Journal of Membrane Science*, **369**, 545–549.
- Kunii D., Levenspiel O., (1969), *Fluidization engineering*, Jonh Wiley, New York.
- Lebovka N., Vorobiev E. and Farid Chemat- editors, (2011), *Enhancing extraction processes in the food industry* CRC Press, Boca Raton.
- Levenspiel, O., (1972), *Chemical reaction engineering, Second Edition*, John Wiley and Sons, New York.
- Librán C.M., Mayor L., Garcia-Castello E.M., Vidal-Brotons D., (2013), Polyphenol extraction from grape wastes: Solvent and pH effect, *Agricultural Sciences*, **4**, 56-62.
- Liu Y., Shi J., Langrish T.A.G., (2006), Water-Based Extraction of Pectin from Flavedo and Albedo of Orange Peels, *Chemical Engineering Journal*, **120**, 203–209.
- Mămăligă, I., (1994), Coeficienți individuali de transfer de masă la curgerea în filme subțiri, *Revista de Chimie*, **45**, 652-662.
- Miyauchi T., Kikuchi T., (1975), Axial dispersion in packed beds, *Chemical Engineering Science*, **30**, 343-348.
- Pinelo M., Zornoza B., Meyer A.S., (2008), Selective Release of Phenols from Apple Skin, *Separation and Purification Technology*, **63**(3), 620-627.
- Pinelo Manuel, Sineiro Jorge, Nunez Maria Jose, (2006), Mass Transfer During Continuous Solid-Liquid Extraction of Antioxidants from Grape Byproducts, *Journal of Food Engineering*, **77**, 57-63.
- Richardson J.F., Peacock D.G., (1994), *Chemical Engineering, Vol.3*, Prentice Hall, London.
- Senol Aynur, Aydin Ahmet, (2006), Solid-Liquid Extraction of Caffeine from Tea Waste Using Battery Type Extractor: Process Optimization, *Journal of Food Engineering*, **75**(4), 565–573.

.....