



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



TRANSFER DE MASĂ SOLID-LICHID ÎN PROCESE DE DIZOLVARE

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. Ioan Mămăligă

> Doctorand: Ing. Cristian Andrei Horoba

IAŞI – 2013



Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului **"STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)**" POSDRU/107/1.5/S/79407.

Projectul **"STUDII** DOCTORALE PENTRU PERFORMANTE ÎN EUROPENE CERCETARE ŞI INOVARE (CUANTUMDOC)" POSDRU/107/1.5/S/79407, este un proiect strategic care are ca obiectiv general "Aplicarea de strategii manageriale, de cercetare și didactice destinate îmbunătățirii formării inițiale a viitorilor cercetători prin programul de studii universitare de doctorat, conform procesului de la Bologna, prin dezvoltarea unor competențe specifice cercetării științifice, dar și a unor competențe generale: managementul cercetării, competențe lingvistice și de comunicare, abilități de documentare, redactare, publicare și comunicare stiințifică, utilizarea mijloacelor moderne oferite de TIC, spiritul antreprenorial de transfer al rezultatelor cercetării. Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare si inovare va contribui pe termen lung la formarea doctoranzilor la nivel european cu preocupări interdisciplinare. Sprijinul financiar oferit doctoranzilor va asigura participarea la programe doctorale în țara și la stagii de cercetare în centre de cercetare sau universități din UE. Misiunea proiectului este formarea unui tânăr cercetator adaptat economiei de piață și noilor tehnologii, având cunoștințe teoretice, practice, economice și manageriale la nivel internațional, ce va promova principiile dezvoltării durabile și de protecție a mediului înconjurător."

Proiect finanțat în perioada 2010 - 2013

Finanțare proiect: **16.810.100,00** RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Partener: Universitatea "Babeş Bolyai" din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihai BUDESCU

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 22 **noiembrie 2013** la ora **12⁰⁰** în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"TANSFER DE MASA SOLID-LICHID IN PROCESE DE DIZOLVARE"

elaborată de **ing. CRISTIAN ANDREI HOROBA** în vederea conferirii titlului ştiinţific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

1. **Prof. univ. dr. ing. Silvia Curteanu** Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

2. **Prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă** Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

3. **Prof. univ. dr. chim. Aurel Pui** Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi

4. **Prof. univ. dr. ing. Lucian Gavrilă** Universitatea "Vasile Alecsandri" din Bacău

5. **Conf. univ. dr. ing. Anca Moise** Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

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.



Secretar universitate, Ing. Cristina Nagîţ

conducător de doctorat

presedinte

referent oficial

referent oficial

referent oficial

Mulţumiri

Alese mulțumiri domnului prof.univ.dr.ing. Ioan Mămăligă pentru profesionalismul și îndrumarea competentă pe parcursul realizării și finalizării acestei lucrări.

Deosebită recunoștință celui ce a fost prof.univ.dr.ing. Stelian Petrescu pentru îndrumarea la realizarea acestei lucrări, colaborare întreruptă prin dispariția prematură a domniei sale.

Sincere mulțumiri membrilor comisiei pentru timpul alocat evaluării lucrării.

Deosebite mulțumiri cadrelor didactice ale Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului pentru formarea mea profesională și în special cadrelor didactice ale colectivului de Fenomene de transfer pentru formarea mea științifică.

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

Mulțumesc familiei mele pentru sprijinul acordat în această perioadă.

Autorul

Iași, noiembrie, 2013

CUPRINS

INTRODUCERE	1
Obiectivele tezei Structura tezei	2 3
SINTEZĂ BIBLIOGRAFICĂ	5
Stadiul actual al cercetărilor în domeniul transferului de masă în lizolvare	6
Aspecte generale privind dizolvarea solidelor 2.1.1. Solubilitatea 2.1.2. Difuziunea moleculară în medii lichide 2.1.3. Mecanismul dizolvării solidelor 2.1.4. Cinetica dizolvării solidelor 2.1.5. Coeficientul de transfer de masă 2.1.6. Metode de realizare a dizolvării	6 7 10 11 15 16 19
Dizolvarea solidelor prin tehnica discului rotativ 2.2.1. Aspecte generale 2.2.2. Modele matematice de dizolvare 2.2.3 Coeficienti de transfer de masă	20 20 22 26
Dizolvarea solidelor în strat fix și fluidizat 2.3.1. Aspecte generale 2.3.2. Hidrodinamica straturilor granulare 2.3.3. Hidrodinamica straturilor granulare fluidizate 2.3.4. Transfer de masă în strat fix și fluidizat	28 28 30 35 39
-A TRANSFER DE MASĂ SOLID – LICHID ÎN PROCESE DE DIZOLVARE	46
Materiale și metode	46
Materiale Caracterizarea materialelor folosite în studiul dizolvării 3.2.1. Bicarbonatul de sodiu 3.2.2. Carbonatul de sodiu 3.2.3. Ureea Concluzii	46 47 47 48 50 63
Studiul transferului de masă prin tehnica discului rotativ	64
Obiectivele studiului Tehnica experimentală Condiții de operare Rezultate experimentale și discuții Modelarea matematică a dizolvării ureei prin tehnica discului rotativ 4.5.1. Modelarea statistică a dizolvării ureei 4.5.2. Modelare Grey box și Black box utilizând sisteme imunitare artificiale aplicate la dizolvarea solidelor prin metoda discului rotativ	64 66 69 71 113 113 120
	INTRODUCERE Obiectivele tezei Structura tezei SINTEZĂ BIBLIOGRAFICĂ Stadiul actual al cercetărilor în domeniul transferului de masă în lizolvare Aspecte generale privind dizolvarea solidelor 2.1.1. Solubilitatea 2.1.2. Difuziunea moleculară în medii lichide 2.1.3. Mecanismul dizolvării solidelor 2.1.4. Cinetica dizolvării solidelor 2.1.5. Coeficientul de transfer de masă 2.1.6. Metode de realizare a dizolvării Dizolvarea solidelor prin tehnica discului rotativ 2.1. Aspecte generale 2.2.2. Modele matematice de dizolvare 2.3.3. Coeficienți de transfer de masă Dizolvarea solidelor în strat fix şi fluidizat 2.3.1. Aspecte generale 2.3.2. Hidrodinamica straturilor granulare 2.3.3. Hidrodinamica straturilor granulare 2.3.4. Transfer de masă în strat fix şi fluidizat -A TRANSFER DE MASĂ SOLID – LICHID ÎN PROCESE DE DIZOLVARE Materiale Caracterizarea materialelor folosite în studiul dizolvării 3.2.1. Bicarbonatul de sodiu 3.2.3. Ureea Concluzii Studiul transferului de masă prin tehnica discului rotativ Obiectivele studiului Tehnica experimentală Condiții de operare Rezultate esperimentale și discuții Modelarea matematică a dizolvării ureei prin tehnica discului rotativ 4.5.1. Modelarea statistică a dizolvării ureei 4.5.2. Modelarea Grey box şi Black box utilizând sisteme imunitare artificiale aplicate la dizolvarea solidelor prin metoda discului rotativ Concluzii

Capitolul 5	. Studi	ul dizolvării solidelor în strat fix	133
5.1. 5.2.	Obie Cara 5.2.7 5.2.2 5.2.2 5.2.4 5.2.4 5.2.5 5.2.6 5.2.6 5.2.7	 ectivele studiului acteristicile geometrice și hidrodinamice ale straturilor granulare 1. Determinarea densității în vrac 2. Determinarea volumului liber al stratului granular 3. Determinarea suprafeței specifice a materialului 4. Determinarea unghiului de taluz natural 5. Determinarea vitezei de curgere 6. Determinarea permeabilității straturilor fixe de material granular 7. Concluzii 	133 134 134 138 139 140 142 144 152
5.3.	Dize 5.3.1 5.3.2 5.3.2 5.3.2 5.3.4	olvarea solidelor în strat fix prin curgere descendentă a lichidului 1. Tehnica experimentală 2. Condiții de operare 3. Protocolul determinărilor experimentale 4. Rezultate experimentale și discuții 5. Concluzii	153 153 154 154 155 170
5.4.	Dize 5.4.2 5.4.2 5.4.2 5.4.2 5.4.4	olvarea solidelor în strat fix prin curgere ascendentă a lichidului 1. Tehnica experimentală 2. Condiții de operare 3. Protocolul determinărilor experimentale 4. Rezultate experimentale și discuții 5. Concluzii	171 171 172 173 174 179
Capitolul 6	. Studi	ul dizolvării solidelor în strat fluidizat	181
	6.1. 6.2	Obiectivele studiului Caracteristicile geometrice și hidrodinamice ale straturilor granulare fluidizate 6.2.1. Tehnica experimentală 6.2.2. Condiții de operare 6.2.3. Protocolul determinărilor experimentale	181 182 182 182 182
	6.3.	 6.2.4. Rezultate experimentale și discuții 6.2.5. Concluzii <i>Studiul dizolvării în strat fluidizat</i> 6.3.1. Tehnica experimentală 6.3.2. Condiții de operare 6.3.3. Protocolul determinărilor experimentale 6.3.4. Rezultate experimentale și discuții 6.2.5. Conslurii 	185 185 190 191 191 192 192 193
Capitolul 7	Conc		190 199
	- Conc	fină în andreal da da starat	
Activitatea	ştiinti	fica în cadrul tezel de doctorat	203
Bibliografie	<u>,</u>		204

Rezumatul prezintă principalele rezultate originale obținute. Numerotarea capitolelor, subcapitolelor, figurilor, tabelelor, ecuațiilor și referințelor bibliografice corespunde celei din teza de doctorat.

CAP. 1. Introducere

Studiul dizolvării solidelor a început de cel puțin 100 de ani ca parte a chimiei fizice și a realizat un progres important de-a lungul timpului cu cercetări și aplicații în multe domenii ale ingineriei.

Operația de dizolvare are o importanță deosebită în procese fizice și chimice cu aplicații în industria chimică și biochimică (fabricarea diferitelor substanțe organice și anorganice), industria alimentară, industria farmaceutică, medicină, industria detergenților, modelarea și finisarea electrochimică a suprafețelor, industria minieră, epurarea apelor reziduale, (Aycan Gur, 2008; Baba, 2009; Burns, 2002; Calderón, 2008; Chairat, 2007; Chang, 2011; Dokoumetzidis, 2006; Huo, 2004; Kumar, 2010; Malcolm, 2002; Mukherjee, 2009; Nareda, 2011; Neelakantan, 2007; Nemțoi, 2007; Özmetin, 2003; Petrescu, 2009; Potvin, 1987; Smith, 2007; Tsinman, 2009; Vidal, 1996).

Dizolvarea unui solid într-un solvent este un proces complex determinat de un număr mare de factori. Proprietățile fizico-chimice ale solutului și solventului au o influență deosebită asupra procesului de dizolvare.

Putem considera procesul de dizolvare ca o succesiune de procese elementare dintre care cele mai importante sunt: contactarea solidului cu solventul care determină umectarea suprafeței; transformarea de fază la suprafața de contact solid-lichid; trecerea moleculelor de component prin interfața solid-lichid; difuziunea componentului dizolvat în faza lichidă.

Primele două etape sunt influențate, în principal, de microstructura solidului, în timp ce, următoarele etape sunt dependente de natura chimică a solutului și solventului și de condițiile de lucru (temperatură, agitare etc.).

Studiile experimentale au evidențiat o serie de factori care favorizează dizolvarea solidelor: dimensiuni mai mici ale particulelor solide; agitarea sistemului; temperatura mai mare de lucru.

În ceea ce privește mecanismul de dizolvare a solidelor, de-a lungul timpului, au fost elaborate mai multe teorii și modele (Brunner, 1904; Dokoumetzidis, 2006, 2008; Khoury, 1998; Levich, 1962; Missel, 2004; Noyes și Whitney, 1897; Petrescu, 2005; Tudose, 1986).

Metodele folosite pentru realizarea dizolvării solidelor sunt multiple datorită proprietăților diferite ale sistemelor (de exp. sisteme newtoniene sau ne-newtoniene, solide solubile sau puțin solubile), a condițiilor hidrodinamice diverse și a cerințelor în privința calității produsului finit (solubilitate mărită a produselor farmaceutice, suprafețe netede și lucioase) – figura 2.7.





Pentru intensificarea dizolvării solidelor, obținerea unor produse cu puritate și calități superioare, s-a apelat la contactarea solut-solvent în strat fix, strat fluidizat, s-au folosit metode electrochimice, ultrasunete (Grenman, 2007) sau câmp magnetic rotativ (Rakoczy, 2010).

În ultimii ani, dizolvarea solidelor are un rol tot mai important în prelucrarea apelor reziduale pentru îndepărtarea unor substanțe nocive sau a unor metale prin dizolvare, dizolvare cu reacție chimică, dizolvare cu formare de coplecși, dizolvare electrochimică.

Pentru stabilirea proceselor de dizolvare și proiectarea utilajelor corespunzătoare este necesar să se cunoască cinetica dizolvării, mecanismul de transfer de masă, hidrodinamica sistemului format etc. Ca urmare, se impune dezvoltarea și completarea modelelor existente și stabilirea altora care să descrie cât mai bine situația reală din sistem.

1.1. Obiectivele tezei

Având în vedere numeroasele aplicații ale dizolvării solidelor se impune o cunoaștere cât mai bună a mecanismului și cineticii procesului și a factorilor care influențează dizolvarea.

Cunoașterea modului de desfășurare a procesului de dizolvare permite acționarea pentru intensificarea transferului de masă prin reducerea dimensiunilor materialului, modificarea solubilității într-un sens sau altul prin adăugarea unor componenți corespunzători, folosirea unor co-solvenți și prin acțiunea unor câmpuri electrice, magnetice sau sonice.

Obiectivele principale ale temei de cercetare propuse sunt:

• conceperea și realizarea unor instalații de laborator pentru studiul dizolvării solidelor;

• aprofundarea studiilor de transfer de masă la dizolvarea solidelor folosind tehnica discului rotativ pentru soluții cu concentrație mare;

• aprofundarea studiilor de transfer de masă la dizolvarea solidelor în straturi fixe și fluidizate formate numai din particule active;

• stabilirea influenței diferiților parametri geometrici și hidrodinamici asupra procesului de dizolvare;

• elaborarea de modele matematice pentru dizolvarea solidelor prin tehnica discului rotativ.

1.2. Structura tezei

Lucrarea își propune studiul a două categorii de metode de realizare a dizolvării solidelor: dizolvarea prin tehnica discului rotativ și dizolvarea în strat fix și fluidizat.

Ambele tipuri de metode au aplicații numeroase în domenii clasice de activitate (agricultură, industria chimică) dar și în domenii noi (industria nucleară, tratarea deșeurilor).

Teza de doctorat cuprinde 7 capitole, se extinde pe mai mult de 200 de pagini, conține 89 tabele, 168 figuri, 135 ecuații matematice și 267 referințe bibliografice.

Lucrarea este structurată pe două părți care cuprind studiul de literatură și respectiv contribuțiile originale la studiul dizolvării solidelor.

Prima parte este formată dintr-un capitol, *Stadiul actual al cercetării în domeniul dizolvării solidelor*, în care este realizată o sinteză a materialelor bibliografice care abordează problematica dizolvării solidelor. Capitolul face referire la trei probleme: aspecte generale privind dizolvarea solidelor (mecanismul și cinetica transferului de masă, viteza de dizolvare și coeficientul de transfer de masă) și aspecte specifice pentru dizolvarea prin tehnica discului rotativ și dizolvarea în strat fix și fluidizat.

A doua parte a tezei de doctorat are o pondere de peste 75% din volumul total al lucrării și cuprinde contribuțiile originale la studiul dizolvării solidelor structurate pe 4 capitole.

Capitolul 3, *Materiale și metode*, cuprinde prezentarea materialelor folosite în studiul dizolvării solidelor, justificarea alegerii acestor materiale și metodele de caracterizare fizicomecanică a materialelor studiate prin prisma utilizării lor în studiul dizolvării.

Capitolul 4, *Studiul dizolvării solidelor prin tehnica discului rotativ*, cuprinde tehnica experimentală, condițiile de operare și motivarea alegerii acestora, rezultatele experimentale și prelucrarea acestora sub forma vitezei de dizolvare și a coeficientului de transfer de masă, analiza factorilor care influențează dizolvarea și concordanța dintre rezultatele experimentale și modelele existente în literatură.

Pe baza rezultatelor experimentale obținute s-a realizat modelarea procesului de dizolvare prin două metode: modelarea statistică prin care a fost propus un model matematic care descrie influența parametrilor analizați (viteza de rotație a discului și temperatura de lucru) asupra vitezei de dizolvare a solidelor în apă distilată și în soluții și modelarea matematică prin tehnica CS-NN utilizând modele black box, grey-box serial, grey-box paralel și hibrid.

Capitolul 5, *Studiul dizolvării solidelor în strat fix*, are ca primă etapă caracterizarea straturilor granulare prin proprietăți cu importanță deosebită în funcționarea stratului: densitatea în vrac, unghiul de taluz natural și viteza de curgere a materialului, volumul liber, suprafața specifică și permeabilitatea stratului. Au fost realizate studii de dizolvare a solidelor în strat fix prin curgerea descendentă și respectiv ascendentă a solventului și au fost analizați principalii factori care influențează dizolvarea (granulometria și distribuția granulometrică a materialului, înălțimea stratului de material, debitul de lichid). Valorile experimentale ale vitezei de dizolvare și ale coeficientului de transfer de masă sunt analizate critic și comparate cu valori calculate din relații existente în literatura de specialitate.

Capitolul 6, *Studiul dizolvării solidelor în strat fluidizat*, cuprinde două subcapitole care se referă la cercetările experimentale pentru caracterizarea straturilor fluidizate din punct de vedere geometric și hidrodinamic și studiul dizolvării solidelor în strat fluidizat în scopul determinării vitezei de dizolvare, a coeficientului de transfer de masă și a influenței unor parametri în desfășurarea procesului. De câte ori a fost posibil au fost comparate rezultatele obținute cu rezultatele existente în literatura de specialitate.

Lucrarea se finalizează cu concluziile generale și bibliografia.

Cercetările experimentale din cadrul lucrării au fost desfășurate pe instalații concepute și realizate în acest scop în cadrul laboratoarelor de Fenomene de transfer din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului a Universității Tehnice "Gheorghe Asachi" din Iași și pe instalații existente deja.

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.

CAP. 3. Materiale și metode

3.1. Materiale

Pentru studiul dizolvării solidelor au fost folosite trei materiale având solubilități diferite și comportare diferită în soluții apoase: *Bicarbonat de sodiu, Carbonat de sodiu, Uree* pentru studiul dizolvării prin tehnica discului rotativ și *Uree* pentru studiul dizolvării în strat fix și fluidizat.

Folosirea ureei ca solut este justificată de faptul că are utilizări în multe domenii de activitate (agricultură, medicină, cosmetică), are solubilitate bună, transferul de masă este caracterizat de un singur coeficient de difuzie, iar concentrația ei în soluție poate fi determinată ușor (refractometric, de exemplu).

Celelalte două substanțe sunt implicate în procese de dizolvare naturale sau industriale și se deosebesc de uree atât prin solubilitate cât și prin faptul că disociază în soluții apoase, iar ionii formați au coeficienți de difuzie diferiți.

3.2. Caracterizarea materialelor folosite în studiul dizolvării

Bicarbonatul de sodiu și carbonatul de sodiu au fost obținuți de la firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Ureea a fost obținută de la S.C. Azomureș S.A.Tg.-Mureș (figura 3.3) și a fost utilizată în studii de dizolvare în formă granulară și pulverulentă.

Caracterizarea ureei granulare și pulverulente s-a realizat prin analiză granulometrică prin cernere, aceasta fiind una dintre cele mai simple metode de analiză care are la bază dimensiunea particulelor și nu depinde de alte proprietăți ale acestora (Fan ș.a., 1998; Folk, 1968; Holdich, 2002; Rawle, 1993) și cu un echipament Microscop cu scanare de electroni VegaTescan model LMH II. Analiza SEM a materialului permite caracterizarea suprafeței materialului dar și determinarea dimensiunilor particulelor.

Rezultatele analizei granulometrice prin cernere sunt prezentate prin: histograma (figura 3.6) și curbele de distribuție cumulativă.

Analiza imaginilor granulelor de uree conduce la următoarele concluzii: particulele sunt aproximativ sferice cu excepția clasei granulometrice cu diametrul mai mic de 1mm în care există și multe spărturi; distribuția mărimii granulelor din clasele granulometrice este uniformă; suprafața particulelor este poroasă.

Pentru studiul dizolvării prin tehnica discului rotativ a fost folosită fracția granulometrică cu diametrul mediu de 0,177 mm separată între sitele cu diametrul de 0,1 și 0,25mm.

Pentru realizarea studiului de dizolvare a granulelor de uree în stat fix și fluidizat s-a lucrat, cu material cu dimensiunea de 1,8 mm, 2,25 mm și 2,825 mm.



Fig. 3.3. Ureea granulară.



Fig. 3.6. Histograma materialului granular.





Fig. 3.13. Granule de uree: imagini SEM ale granulelor cu diametrul mediu de 2,25mm.

CAP. 4. Studiul transferului de masă prin tehnica discului rotativ

Studiul transferului de masă prin tehnica discului rotativ este o metodă utilizată frecvent deoarece realizează dizolvarea de pe o suprafață constantă și permite menținerea condițiilor hidrodinamice dorite. Metoda constă în realizarea unui disc din materialul studiat și contactarea acestuia cu solventul, pe o singură suprafață. Studiul se poate realiza fie prin rotirea discului întrun lichid staționar fie prin agitarea solventului în timp ce discul este fix.

La dizolvarea unui component dintr-un solid într-un solvent se consideră două procese elementare: trecerea componentului din faza solidă în faza lichidă la interfața solid-lichid, difuzia componentului prin faza lichidă.

Funcție de viteza de desfășurare a celor două procese elementare, pot fi discutate mai multe cazuri:

• viteza de dizolvare este mult mai mică decât viteza de transfer prin faza lichidă. Rezistenta procesului este concentrată la suprafața solidului.

- viteza de dizolvare este mult mai mare decât viteza de transfer prin faza lichidă. Concentrația componentului la interfață este egală cu concentrația de echilibru. Determinantă de proces este rezistența din stratul limită de difuziune.
- vitezele celor două procese sunt comparabile.

Cele mai multe modele pentru dizolvarea solidelor prin tehnica discului rotativ se referă la cazul în care viteza de dizolvare este mult mai mare decât viteza de transfer prin faza lichidă, cel mai cunoscut fiind modelul Levich. Ipotezele simplificatoare ale modelului sunt: la contactarea solutului cu solventul, la suprafața solidă se formează un strat limită hidrodinamic și un strat limită de transfer de masă; grosimea celor două filme este constantă pe toată suprafața discului; grosimea stratului de transfer de masă este mai mică decât a stratului hidrodinamic; solventul se deplasează axial din masa de lichid spre suprafața discului și radial la suprafața discului (figura 4.1); filmul de lichid are aceeași viteză cu discul rotativ. Modelul lui Levich este valabil pentru dizolvare pe suprafață constantă de transfer de masă, în volum mare de lichid

(astfel încât C < 10%·C*) și regim laminar de curgere (Re = $\frac{R^2 \cdot \omega}{v}$ < 10⁴).



Figura 4.1. Modelul fizic al dizolvării și liniile de curent ale lichidului.

Studiul dizolvării solidelor prin tehnica discului rotativ a urmărit:

- determinarea vitezei de dizolvare a solidelor;
- determinarea coeficienților de transfer de masă;

• influența diferiților parametri asupra dizolvării (solubilitatea solutului, forța motoare, temperatura, viteza de rotație a discului);

- concordanța dintre valorile experimentale și cele teoretice;
- modelarea matematică a dizolvării ureei prin tehnica discului rotativ.

Au fost folosite ca solut trei substanțe cu solubilități diferite și comportare diferită în soluție: uree, bicarbonat de sodiu și carbonat de sodiu.

Între solubilitățile celor trei substanțe există corelația:

 $S_{\ bicarbonat} < S_{\ carbonat} < \ S_{\ uree}$

Materialele studiate au fost preparate sub formă de discuri prin compactarea substanței pulverulente cu ajutorul unei prese hidraulice.

Parametrii de lucru stabiliți pentru acest studiu sunt prezentați în tabelul 4.1.

Solut Ureea		Carbonat de sodiu	Bicarbonat de sodiu	
Mediu de dizolvare	Apă distilată	Apă distilată	Apă distilată	
	Soluție de uree:	Soluție de carbonat de	Soluție de bicarbonat	
	30 g uree/100 g apă	sodiu: 15%	de sodiu: 5%	
	40 g uree/100 g apă			
Temperatura, [⁰ C]	25; 30; 35; 40	25; 30; 35; 40	25; 30; 35; 40	
Turația discului,	50; 100; 200; 300;	50; 100; 200; 300; 400	50; 100; 200; 300; 400	
$[rot min^{-1}]$	400			

Tabelul 4.1. Parametrii de operare la dizolvarea prin tehnica discului rotativ.

Temperatura de lucru a fost aleasă în domeniul în care atât solutul cât și soluțiile sunt stabile.

Valoarea minimă a vitezei de rotație a discului a fost stabilită pentru a asigura dezvoltarea condițiilor hidrodinamice de lucru, iar valoarea maximă este determinată de dezintegrarea probei analizate.

4.2. Tehnica experimentală

Pentru realizarea studiului dizolvării prin tehnica discului rotativ s-a conceput o instalație experimentală (figura 4.2) care are ca element principal dispozitivul rotativ în care se găsește proba de studiu (figura 4.3).



Fig. 4.2. Instalația experimentală pentru studiul dizolvării prin tehnica discului rotativ 1- recipient cu manta, 2- suport disc, 3- arbore, 4- electromotor cu variator de turație, 5termostat, 6- termometru digital.

Dispozitivul rotativ este un cilindru confecționat din oțel inoxidabil prevăzut, frontal, cu o matriță pentru proba analizată cu înălțimea de 5 mm și diametrul de 20,6 mm.



Fig. 4.3. Dispozitiv pentru realizarea discului de material 1- suport, 2- piston, 3- dispozitiv rotativ; 4- spațiu pentru disc de material.

4.4. Rezultate experimentale și discuții

Viteza de dizolvare

Pentru calculul vitezei de dizolvare experimentale a fost utilizată relația:

$$v_D = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta t} \tag{4.2}$$

în care: v_D – viteza de dizolvare, [kg m⁻² s⁻¹]; Δm – cantitatea de substanță dizolvată, [kg]; S – aria suprafeței de contact solid-lichid, [m²]; Δt – timpul de dizolvare, [s].

Valorile teoretice ale vitezei de dizolvare a ureei pot fi determinate din relația lui Levich:

$$v_{Dt} = 0.62 \cdot D^{2/3} \cdot v^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot (C * -C)$$
(4.3)

în care: v_{Dt} – viteza teoretică de dizolvare, [kg m⁻² s⁻¹]; D – coeficientul de difuziune al solutului, [m² s⁻¹]; υ - viscozitatea cinematică a solventului, [m² s⁻¹]; ω - viteza unghiulară a discului, [s⁻¹]; C* - concentrația solutului la interfața solid-lichid, [kg m⁻³]; C – concentrația solutului în soluție, [kg m⁻³].

Relația lui Levich evidențiază dependența vitezei de dizolvare de:

- natura solutului (prin valoarea solubilității, C*);
- natura solventului (solvent pur sau soluție a solutului);
- temperatura de lucru care, influențează solubilitatea componentului dizolvat, coeficientul de difuziune al acestuia, D, și viscozitatea dizolvantului, υ;

• viteza de rotație a discului care afectează atât grosimea stratului limită hidrodinamic cât și a stratului limită de transfer de masă.

Infuența naturii solutului asupra vitezei de dizolvare

Natura solutului are o influență determinantă asupra vitezei de dizolvare atât în apă cât și în soluții și se manifestă prin solubilitatea diferită a substanței analizate (la 25 °C, solubilitatea carbonatului de sodiu în apă este de 2,27 ori mai mică decât a ureei, solubilitatea bicarbonatului de sodiu este de 6,875 ori mai mică decît a ureei și de 3 ori mai mică decât a carbonatului de sodiu). Variația vitezei de dizolvare în apă distilată și în soluții la două temperaturi este

prezentată în figurile 4.8 și 4.9. Pentru toate cazurile studiate, corelația dintre vitezele de dizolvare ale substanțelor folosite este de forma:



 v_D bicarbonat $< v_D$ carbonat $< v_D$ uree

Fig. 4.8. Influența naturii solutului asupra vitezei de dizolvare în apă distilată la 25 °C și 40 °C.

Fig. 4.9. Influența naturii solutului asupra vitezei de dizolvare în soluție la 25 °C și 40 °C.

Influența mediului de dizolvare asupra vitezei de dizolvare

Viteza de dizolvare într-un solvent în care există solutul respectiv este mai mică în comparație cu viteza de dizolvare în solventul pur. Existența solutului în soluție determină reducerea vitezei de dizolvare ca urmare a scăderii forței motoare a transferului de masă (Heikkila, 2010; Serajudin, 2008).

Variația vitezei de dizolvare funcție de concentrația solutului în soluție este prezentată în figura 4.10 pentru dizolvarea ureei în apă distilată și în soluții de uree. Scăderea vitezei de dizolvare este cu atât mai mare cu cât concentrația solutului în soluție este mai mare.



Fig. 4.10. Influența naturii solventului asupra vitezei de dizolvare a ureei în apă distilată și în soluții de uree (30g/100g apă și 40g uree/100g apă).

Influența temperaturii de lucru asupra vitezei de dizolvare

Creșterea temperaturii de lucru are efect pozitiv asupra solubilității substanței și, ca urmare, asupra vitezei de dizolvare atât în cazul dizolvării în apă distilată cât și în cazul dizolvării în soluții. Rezultatele experimentale obținute sugerează o variație liniară a vitezei de dizolvare funcție de temperatură. De asemenea, se observă o influență mai mare a temperaturii în cazul dizolvării în apă.





Influența vitezei de rotație a discului asupra vitezei de dizolvare

Creșterea turației discului a determinat creșterea vitezei de dizolvare pentru toate cazurile studiate.



Comportarea este determinată de variația grosimii stratului limită hidrodinamic dar și a stratului limită de difuzie de la suprafața discului de viteza de rotație a discului.

Grosimea stratului limită hidrodinamic a fost calculată din relația (Levici, 1962):

$$s_h = 3.6 \cdot \left(\frac{v}{\omega}\right)^{1/2} \tag{4.4}$$

în care: s_h – grosimea stratului limită hidrodinamic, [m]; υ - viscozitatea cinematică a soluției, [m² s⁻¹]; ω - viteza unghiulară a discului [s⁻¹]. După cum se observă din relația 4.4, grosimea stratului limită hidrodinamic depinde de natura solventului, temperatura de lucru și de viteza de rotație a discului.

Pentru toate cazurile studiate s-a observat reducerea semnificativă a grosimii filmului hidrodinamic pe măsură ce crește viteza de rotație a discului, o influență relativ mică a temperaturii asupra grosimii stratului hidrodinamic (figura 4.23) și valori mai mari ale grosimii în cazul dizolvării în soluție comparativ cu dizolvarea în apă distilată (figura 4.27).



Fig. 4.23. Grosimea stratului limită hidrodinamic la dizolvarea ureei în apă distilată funcție de turația discului și de temperatură.

Fig. 4.27. Grosimea stratului limită hidrodinamic la dizolvarea ureei în apă distilată și în soluții de uree funcție de turația discului la temperatura de 25 °C.

Grosimea stratului limită de transfer de masă se poate determina din ecuația Noyes-Whitney și Nernst:

$$s_m = D \cdot \frac{(C^* - C)}{v_D} \tag{4.5}$$

în care: s_m – grosimea stratului limită de transfer de masă, [m]; D – coeficientul de difuziune [m² s⁻¹]; C* - concentrația solutului la saturație, [kg m⁻³]; C – concentrația solutului în soluție, [kg m⁻³]; v_D – viteza de dizolvare, [kg m⁻² s⁻¹].

Valorile grosimii stratului limită de transfer de masă pentru dizolvarea ureei, a carbonatului de sodiu și a bicarbonatului de sodiu în apă distilată și în soluții au evidențiat faptul că, prin creșterea vitezei de rotație a discului are loc o reducere a grosimii stratului limită de transfer de masă, mai accentuată la valori mici ale turației (figura 4.28) și influența temperaturii de lucru asupra grosimii stratului limită de transfer de masă este relativ mică atât la dizolvarea în apă cât și la dizolvarea în soluție.

Valorile raportului dintre grosimea stratului limită de transfer de masă și grosimea stratului limită hidrodinamic sunt prezentate în tabelul 4.9 și sunt în concordanță cu dependența propusă de Levich:

$$s_m = 0.4772 \cdot \left(\frac{D}{v}\right)^{1/3} \cdot s_h \tag{4.6}$$



Fig. 4.28. Grosimea stratului limită de transfer de masă, s_m , la dizolvarea ureei în apă distilată și în soluție de uree 40g/100g apă funcție de turația discului și de temperatură.

Tabelul 4.9. Comparația între grosimea stratului limită de transfer de masă și grosimea stratului hidrodinamic

Sistem	Uree - apă și	Carbonat –apă și	Bicarbonat – apă și	
	soluții	soluție	soluție	
s _m /s _h	0,043 ÷ 0,059	0,025 ÷ 0,11	0,05 ÷ 0,12	

Concordanța între valorile experimentale și cele teoretice ale vitezei de dizolvare

În figurile 4.32 și 4.33 este prezentată comparația între vitezele de dizolvare determinate experimental (ec. 4.2) și teoretic (ec. 4.3) pentru dizolvarea ureei în apă distilată și în soluție de uree (40g uree/100g apă).

Comparația între valorile experimentale și cele calculate pe baza modelului Levich evidențiază diferențe relativ mari între vitezele de dizolvare. Diferențele sunt mai mari în cazul dizolvării în soluție comparativ cu dizolvarea în apă.



Fig. 4.32. Viteza de dizolvare experimentală, v_D, și teoretică, _____, a ureei în apă distilată funcție viteza de rotație a discului.



Fig. 4.33. Viteza de dizolvare experimentală, v_D, și teoretică, _____, a ureei în soluție de uree de concentrație 40g uree/100g apă funcție viteza de rotație a discului.

În cazul dizolvării ureei în apă distilată, viteza de dizolvare experimentală este mai mare decât cea teoretică și diferențele sunt cu atât mai mari cu cât temperatura de lucru și viteza de rotație a discului sunt mai mari. Această comportare poate fi explicată prin modificarea suprafeței de transfer de masă ca urmare a vitezei mari de dizolvare, modificare observată în timpul determinărilor experimentale (figura 4.36).



Fig. 4.36. Suprafaţa discurilor la dizolvarea ureei în apă 40°C. a- 50 rot min⁻¹; b- 100 rot min⁻¹; c- 200 rot min⁻¹; d- 300 rot min⁻¹; e- 400 rot min⁻¹.

Pentru dizolvarea ureei în soluții de uree, viteza de dizolvare experimentală este mai mare decât cea teoretică până la o valoare a vitezei de rotație după care este mai mică. Această comportare este determinată de valoarea mare a concentrației solutului în mediul de dizolvare (valori care depășesc domeniul de valabilitate a ecuației Levich). De asemenea, sugerează modificarea procesului elementar care controlează dizolvarea, fapt evidențiat de studiile din literatura de specialitate (Burt, 1980; Liu, 1976).

Coeficientul de transfer de masă

Valoarea experimentală a coeficientului de transfer de masă a fost determinată din ecuația de transfer de masă:

$$\Delta m = k \cdot A \cdot (C^* - C) \cdot \Delta t \tag{4.7}$$

în care: Δm – cantitatea de substanță dizolvată, [kg]; k – coeficientul de transfer de masă, [m s⁻¹]; A – suprafața de transfer de masă, [m²]; C* – concentrația la saturație, [kg m⁻³]; C – concentrația solutului în soluție, [kg m⁻³]; $\Delta C = C^*-C$ – forța motoare a transferului de masă, [kg m⁻³] și Δt – timpul de dizolvare, [s].

Dependența coeficientului de transfer de masă de viteza de rotație a discului și de temperatură este similară cu a vitezei de dizolvare. Din figura 4.37 se observă influența turației discului și a temperaturii de lucru asupra coeficientului de transfer de masă la dizolvarea ureei în apă distilată: comportări similare au fost observate și în celelalte cazuri studiate.

Comparația valorilor coeficientului de transfer de masă la dizolvarea ureei, a carbonatului de sodiu și a bicarbonatului de sodiu în apă distilată și în soluții, la temperatura de 25 °C prezentată în figura 4.41 evidențiază faptul că, pentru uree și bicarbonat de sodiu, coeficienții de transfer de masă sunt mai mari la dizolvarea în apă comparativ cu cei pentru dizolvarea în soluție în timp ce, pentru carbonatul de sodiu se obțin valori mai mari la dizolvarea în soluție.



Fig. 4.41. Valorile coeficientului de transfer de masă experimental funcție de viteza de rotație a discului la dizolvarea ureei, carbonatului de sodiu și a bicarbonatului de sodiu în apă distilată și în soluții la 25 °C.

Concordanța între valorile experimentale și teoretice ale coeficienților de transfer de masă

Valoarea teoretică a coeficientului de transfer de masă se determină din relația stabilită de Levich:

$$k = 0.62D^{2/3} \cdot v^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \tag{4.8}$$

în care: k – coeficient de transfer de masă, [m s⁻¹]; D – coeficient de difuzie a solutului, [m² s⁻¹]; v - viscozitatea cinematică a solventului, [m² s⁻¹]; ω - viteza unghiulară a discului, [s⁻¹].

Concordanța între valorile experimentale și cele teoretice este similară cu a vitezei de dizolvare.

De foarte multe ori, coeficientul de transfer de masă se exprimă adimensional prin numărul Sherwood:

$$Sh_{\rm exp} = \frac{k \cdot d}{D} \tag{4.10}$$

în care: k – coeficientul de transfer de masă, $[m \ s^{-1}]$; d – diametrul discului, [m]; D – coeficientul de difuziune moleculară al componentului care se dizolvă, $[m^2 \ s^{-1}]$.

Valorile numărului Sherwood determinate pe baza rezultatelor experimentale sunt prezentate în figura 4.45 pentru dizolvarea ureei în apă distilată.



Fig. 4.45. Dependența Sh Sc^{-1/3} de $Re^{1/2}$ pentru valorile experimentale la dizolvarea ureei în apă.

Dependența numărului Sherwood de condițiile hidrodinamice din sistem și de proprietățile sistemului este prezentată prin ecuații criteriale de forma:

$$Sh = C \cdot \operatorname{Re}^{m} \cdot Sc^{n} \tag{4.9}$$



Fig. 4.50. Dependența Sh Sc^{-1/3} de Re^{1/2} pentru valorile experimentale și calculate la dizolvarea ureei în soluție de uree 40g/100g apă la $25^{\circ}C$ și $40^{\circ}C$.

4.5. Modelarea matematică a dizolvării ureei prin tehnica discului rotativ

Modelarea procesului de dizolvare a ureei prin tehnica discului rotativ a fost realizată statistic (Balaban, 1993) și prin Selecție clonală (CS) și rețele neuronale (NN).

Modelarea statisitică

Modelul matematic propus cuantifică influențele diferiților parametri asupra vitezei de dizolvare a ureei.

Variabilele la intrare au fost viteza de rotație a discului și temperatura de lucru, iar variabila la ieșire (răspunsul) viteza de dizolvare.

Pentru modelare au fost folosite rezultatele experimentale obținute la dizolvarea ureei în apă distilată și în două soluții de uree de concentrație 30g uree/100g apă și respectiv 40guree/100g apă (tabelul 4.12) pe instalația de dizolvare prezentată în secțiunea 4.2.

		, ,		1		1
Nr.	Variabilele procesului	Niveluril	e codificate și 1	naturale	Pasul	Notația
crt.	variabilete procesular	-1	0	1	1 asul	variabilelor
1	Viteza de rotatie, [rot min ⁻¹]	100	250	400	150	x ₁
2	Temperatura, [°C]	25	32,5	40	7,5	x ₂

Tabelul 4.13 Variabilele naturale și codificate folosite în proiectarea experimentală

Pentru stabilirea corelației dintre viteza de dizolvare (Y_c) , pentru cele trei sisteme studiate, și variabilele considerate a fost propus un model descris de ecuația polinomială de gradul doi:

$$Y_c = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \tag{4.11}$$

Pe baza rezultatelor experimentale și a variabilelor codificate, au fost determinați coeficienții ecuațiilor de regresie pentru cazurile studiate și ecuația de regresie.

Sistem: uree – apă distilată

 $Y_{c} = 32,38 + 9,717 \cdot x_{1} + 7,82 \cdot x_{2} + 2,018 \cdot x_{1} \cdot x_{2}$ (4.15)

Rezultatele calculate cu ecuația descriu într-o corelație foarte bună comportarea sistemului analizat pe intervalul studiat.

În figura 4.54 sunt reprezentate, comparativ, valorile experimentale și calculate.

Sistem: uree – soluție uree (C= 30 g uree/100 g apă)

$$Y_c = 20,433 + 5,843 \cdot x_1 + 6,317 \cdot x_2 + 1,726 \cdot x_1 \cdot x_2$$
 (4.16)

Sistem: uree – soluție uree (C = 40 g uree/100 g apă)

 $Y_{c} = 12,558 + 3,414 \cdot x_{1} + 3,848 \cdot x_{2} + 0,769 \cdot x_{1} \cdot x_{2}$ (4.17)



Fig. 4.54. Valorile experimentale și calculate ale variabilei de ieșire (viteza de dizolvare) în sistemul uree - apă distilată.

Modelare Grey box și Black box utilizând sisteme imunitare artificiale Modelarea are la bază doi algoritmi principali:

- Algoritmul de selecție clonală (CSA), aparținând Sistemului Imunintar Artificial(AIS)
- Feed Forward Neural Network (FNN) fiind un caz particular de rețea neuronală artificială (NN).

Când modelele sunt construite pe baza datelor cunoscute se numesc bazate pe cunoaștere (sau white-box), iar relațiile dintre variabile au înțeles fizic. Pentru modelarea unui sistem în care legile fizice și chimice ce guvernează un sistem nu sunt cunoscute, iar informația disponibilă constă doar în date măsurate se utilizează modelarea black-box, dând în general modele cu o bună flexibilitate și performanță acceptabilă. Modelele white-box și black-box reprezintă extremele de modelare. A treia clasă de modele (grey-box) se bazează pe parametri determinați atât pe cunoștința fizică, cât și pe datele observate. Modelele grey-box pot fi considerate modele hibrid fiind o combinație între cele fenomenologice și cele empirice.

Modelul fenomenologic este reprezentat de modelul Levich, Modelul black-box este bazat pe rețele neurologice dezvoltate optim printr-un algoritm de selecție clonală (CS-NN), iar modelul grey-box combină cele două tipuri de abordări aplicând diverse configurații (serie, paralel, serie-paralel).

Comparația rezultatelor obținute pe baza erorii procentuale (tabelul 4.24) indică faptul că cea mai bună variantă de modelare a procesului este reprezentată de hibridul serie-paralel, având o eroare în faza de testare de 11%.

variania nioria						
PRE	PRE	PRE				
training	validation	testing				
31.641	14.61	37.407				
8.162	18.189	25.122				
24.529	8.399	30.637				
6.357	9.068	11.189				
7.092	24.521	12.617				
	PRE training 31.641 8.162 24.529 6.357 7.092	PRE PRE training validation 31.641 14.61 8.162 18.189 24.529 8.399 6.357 9.068 7.092 24.521				

Tabel 4.24. PRE pentru cele mai bune soluții din modelul fenomenologic, rezultate empirice și varianta hibrid

4.6. Concluzii

Rezultatele experimentale obținute au condus la următoarele concluzii:

• natura solutului și a mediului de dizolvare, temperatura și turația discului influențează valorile vitezei de dizolvare și ale coeficientului de transfer de masă;

• pentru toate valorile vitezei de rotație și a temperaturii soluțiilor s-a obținut:

 v_D bicarbonat < v_D carbonat < v_D uree

k bicarbonat < k carbonat < k uree

• la dizolvarea solidului în soluția lui comparativ cu dizolvarea în apă distilată are loc o reducere semnificativă a vitezei de dizolvare și a coeficientului de transfer de masă;

• comparația între rezultatele experimentale și cele determinate din modelul Levich pentru dizolvarea prin tehnica discului rotativ a evidențiat o concordanță bună mai ales la temperaturi mici de lucru. Diferențele existente între valorile experimentale și cele teoretice sunt determinate de:

• modificarea suprafeței de transfer de masă ca urmare a creșterii temperaturii și a vitezei de rotație a discului;

• modificarea procesului elementar care determină dizolvarea la turații mari ale discului (redurea avansată a grosimii stratului limită);

• valorile mari ale concentrațiilor soluțiilor de lucru care depășesc domeniul în care este valabil modelul lui Levich ($C < 10\% \cdot C^*$).

Modelarea procesului de dizolvare a ureei prin tehnica discului rotativ realizată statistic cuantifică influențele diferiților parametri asupra vitezei de dizolvare a ureei prin ecuațiile de regresie:

Sistem: uree – apă distilată

$$\begin{split} Y_c &= 32,38 + 9,717 \cdot x_1 + 7,82 \cdot x_2 + 2,018 \cdot x_1 \cdot x_2 \\ \textit{Sistem: uree - solutie uree (C= 30 g uree/100 g apă)} \\ Y_c &= 20,433 + 5,843 \cdot x_1 + 6,317 \cdot x_2 + 1,726 \cdot x_1 \cdot x_2 \end{split}$$

Sistem: uree – soluție uree (C=40 g uree/100 g apă)

 $Y_c = 12,558 + 3,414 \cdot x_1 + 3,848 \cdot x_2 + 0,769 \cdot x_1 \cdot x_2$

Din analiza coeficienților ecuației de regresie se poate aprecia că la variația vitezei de dizolvare temperatura de lucru (b_2) și viteza de rotație a discului (b_1) contribuie în proporții aproximativ egale, iar influența lor reciprocă (b_{12}) este mult mai mică.

Studiul experimental a fost completat cu simulări fenomenologice, empirice și hibride. Modelul fenomenologic este reprezentat de modelul Levich, Modelul black-box este bazat pe rețele neurologice dezvoltate optim printr-un algoritm de selecție clonală (CS-NN), iar modelul grey-box combină cele două tipuri de abordări aplicând diverse configurații (serie, paralel, serieparalel).

Rezultatele indică faptul că cea mai bună variantă de modelare a procesului este reprezentată de hibridul serie-paralel, având o eroare în faza de testare de 11%.

CAP. 5. Studiul dizolvării solidelor în strat fix

Aplicațiile sistemelor lichid-particule solide sunt frecvent întâlnite în practică și se utilizează de mult timp. Sistemele bifazice lichid-solid reprezintă o variantă de a realiza un contact bun între faze și, funcție de structura stratului obținut, poartă diferite denumiri: (Floarea, 1975; Garic-Grulovic, 2011; Epstein, 2003):

- Sisteme cu strat fix de particule,
- Sisteme cu strat de particule în mişcare:
 - o Strat fluidizat
 - o Strat străpuns
 - Transport pneumatic

În acest capitol a fost realizată caracterizarea straturilor fixe de uree granulară și a fost studiată dizolvarea ureei în strat fix prin circulația descendentă și ascendentă a mediului de dizolvare.

Scopul studiului a constat în:

- determinarea vitezei de dizolvare a ureei în apă distilată;
- determinarea coeficientului de transfer de masă;

• stabilirea influenței dimensiunilor particulelor, a înălțimii stratului de material și a debitului de lichid asupra dizolvării;

• verificarea rezultatelor obținute prin comparație cu valori calculate pe baza modelelor existente în literatura de specialitate.

5.2. Caracteristicile geometrice și hidrodinamice ale straturilor granulare

Una dintre condițiile de realizare eficientă a operațiilor în straturi granulare și de proiectare optimă din punct de vedere tehnologic și economic a utilajelor în care se desfășoară acestea este determinarea caracteristicilor geometrice și hidrodinamice ale sistemelor studiate: densitatea materialului în vrac, volumul liber al stratului și variația acestuia în timpul operației, suprafața specifică a materialului granular folosit, forma și dimensiunile materialului, diametrul mediu al spațiului de curgere a fluidului, permeabilitatea și rezistența la curgere a stratului granular etc.

Au fost determinate experimental: densitatea în strat afânat și tasat; volumul liber al stratului de material; suprafața specifică a materialului din strat; unghiul de taluz natural; viteza de curgere; pierderea de presiune în stratul fix; permeabilitatea stratului granular.

S-a studiat influența: dimensiunii particulelor asupra proprietăților straturilor granulare; înălțimii stratului granular (cantității de material din strat); debitului de fluid care trece prin stratul granular fix.

5.3. Studiul dizolvării solidelor în strat fix prin curgerea descendentă a lichidului

5.3.1. Tehnica experimentală

Studiul dizolvării solidelor în strat fix prin curgerea descendentă a solventului a fost realizată pe o instalație de laborator (figura 5.19).





Fig. 5.19. Instalația pentru dizolvarea ureei în strat fix prin curgerea descendentă a solventului.
1- coloană de dizolvare, 2- strat granular, 3- rezervor apă, 4- pompă centrifugă, 5- rotametru, 6- termometre digitale, 7 - rezervor soluție, 8 - ventil.

5.3.2. Condiții de operare

Studiul dizolvării ureei în strat fix s-a efectuat la presiune atmosferică și temperatura de 25 °C folosind apă distilată ca mediu de dizolvare. Determinările experimentale au fost realizate folosind particule de uree cu diametrul de 2,25 mm și 2,825 mm. Înălțimea stratului de material a fost modificată prin cantitatea de material folosit: 100g; 200g; 300g și 400g. S-a lucrat la patru valori ale debitului de solvent: 50L h⁻¹; 75L h⁻¹; 100L h⁻¹; 150L h⁻¹. Valoarea minimă a debitului de lichid a fost stabilită astfel încât să se asigure intensitatea minimă de stropire a materialului recomandată: Imin = $10 \div 12m^3 m^{-2} h^{-1}$ (Jinescu, 1978). Pentru coloana de dizolvare cu diametrul interior de 78mm, debitul minim de lichid pentru a asigura intensitatea de stropire de $10m^3 m^{-2} h^{-1}$

Pentru determinarea vitezei de dizolvare și a coeficientului de transfer de masă a fost urmărită variația în timp a concentrației ureei la ieșirea soluției din coloană (figura 5.22) și a concentrației ureei în soluția din rezervorul de depozitare (figura 5.26). Analiza probelor a fost realizată refractometric utilizând o curbă de etalonare determinată experimental la temperatura de lucru.



Fig. 5.22. Variația concentrației ureei în soluție la ieșirea din coloană funcție de timp (m = 300g uree).

Fig. 5.26. Variația concentrației ureei în efluent și în soluția din rezervor funcție de timp $(m = 200g \text{ uree}, M_v = 100L h^{-1}).$

Creșterea debitului de solvent determină scăderea valorii concentrației ureei în efluent și reducerea duratei de dizolvare a probei.

Influența înălțimii stratului de material asupra concentrației ureei la ieșirea din coloană este prezentată în figura 5.27 pentru debitul de 100L h^{-1} . Creșterea înălțimii stratului are ca rezultat creșterea valorilor concentrației ureei în efluent (ca urmare a creșterii distanței parcurse de lichid), la toate valorile debitului de lichid. De asemenea, se observă creșterea duratei de dizolvare a materialului.



Fig. 5.27. Influența înălțimii stratului asupra concentrației ureei în soluție la ieșirea din coloană $(M_v = 100L h^{-1})$.

Cantitatea de uree din soluția din rezervorul de depozitare a fost calculată funcție de volumul de soluție și concentrația ureei în soluție.

Funcție de cantitatea de uree din rezervor au fost calculate: cantitatea de uree dizolvată și cantitatea de uree rămasă în coloană (nedizolvată). În figura 5.28 este prezentată variația celor trei mărimi (cantitatea de uree din rezervor, cantitatea de uree din coloana de dizolvare și cantitatea de uree dizolvată) în timp pentru probe de 200g uree cu diametrul particulelor de 2,25mm și 2,8mm la un debit de lichid de 100L h^{-1} .

Dizolvarea ureei cu dimensiunea particulelor de 2,25mm are loc cu viteză mai mare deoarece suprafața de contact solid-lichid este mai mare decât în cazul particulelor de 2,825mm.



Fig. 5.28. Variația cantității de uree dizolvată, a cantității de uree din coloană și din soluția finală funcție de timp (m = 200g uree, $M_v = 100L h^{-1}$)

Pentru calculul vitezei de dizolvare și a coeficientului de transfer de masă au fost considerate următoarele ipoteze simplificatoare: particulele de uree sunt sferice; particulele au același diametru și vor avea aceeași viteză de dizolvare; numărul particulelor din strat rămâne constant în timpul dizolvării. Se consideră că, în timpul dizolvării, diametrul și suprafața particulelor se modifică uniform.

Numărul de particule din coloană se determină din cantitatea de material introdus în coloană:

$$N_p = \frac{6 \cdot m_0}{\pi \cdot \rho_p \cdot d_0^3} \tag{5.10}$$

în care: Np – numărul de particule; m_0 – cantitatea de uree introdusă în coloană, [kg]; ρ_p – densitatea ureei, [kg m⁻³]; d_0 – diametrul inițial al particulelor [m].

Diametrul particulelor la un timp oarecare al procesului de dizolvare se poate determina din cantitatea de substanță nedizolvată din coloană:

$$d_{p} = \left(\frac{6 \cdot m_{col}}{\pi \cdot \rho_{p} \cdot N_{p}}\right)^{1/3}$$
(5.11)

Funcție de variația diametrului în timp se poate determina gradul de dizolvare a granulelor:

$$\eta = 1 - \left(\frac{d_i}{d_j}\right)^3 \tag{5.12}$$

în care: d_i și d_j – diametrul particulelor la doi timpi consecutivi de măsurare a concentrației [m].

Variația diametrului particulelor în timpul dizolvării și a gradului de dizolvare în timp sunt prezentate în figurile 5.30 și 5.32 pentru o probă de material de 400g cu diametrul inițial de 2,25mm.





Suprafața de transfer de masă este variabilă în timpul dizolvării și se poate calcula funcție de numărul și diametrul particulelor din coloană:

$$A_i = \pi \cdot N_p \cdot \overline{d}^2 \tag{5.13}$$

în care: A_i – suprafața particulelor din coloană la un moment dat, $[m^2]$; N_p – numărul de particule; \overline{d} – diametrul mediu al particulelor pe intervalul de timp considerat calculat ca medie aritmetică între valoarile la timpi consecutivi de măsurare a concentrației [m].

Viteza de dizolvare a ureei s-a calculat din relația:

$$v_D = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \tag{5.14}$$

în care: v_D – viteza de dizolvare, [kg m⁻² s⁻¹]; Δm – cantitatea de substanță dizolvată, [kg]; A – aria suprafeței de contact, [m²]; Δt – timpul de dizolvare, [s].

Coeficientul de transfer de masă poate fi determinat din rezultatele experimentale din relația:

$$k = \frac{v_D}{\Delta C_{med}} \tag{5.15}$$

în care: v_D – viteza de dizolvare, [kg m⁻² s⁻¹]; k – coeficient de transfer de masă, [m s⁻¹]; ΔC_{med} – forța motoare medie a transferului de masă, [kg m⁻³].

Cussler (2009) a demonstrat că valoarea coeficientului de transfer de masă la dizolvarea în strat fix folosind solvent pur este aproximativ aceeași și pentru forța motoare medie logaritmică și pentru forța motoare determinată ca diferență între concentrația la saturație și concentrația finală a solutului în mediul de dizolvare, dar recomandă, totuși, utilizarea forței motoare determinată logaritmic.

$$\Delta C_{med} = \frac{(C^* - C_i) - (C^* - C_f)}{\ln \frac{C^* - C_i}{C^* - C_f}}$$
(5.16)

în care: ΔC_{med} – forța motoare medie, [kg m⁻³]; C* - concentrația la saturație, [kg m⁻³]; C_i – concentrația ureei în mediul de dizolvare la intrare în coloană (0 dacă lichidul este pur), [kg m⁻³]; C_f – concentrația ureei în soluția care pleacă din coloană, [kg m⁻³].

În figura 5.36 sunt prezentate valorile coeficienților de transfer de masă la dizolvarea a 200g uree în strat fix cu lichid în curgere descendentă.

Valorile coeficientului de transfer de masă variază aproximativ liniar în timp și sunt cu atât mai mari cu cât debitul de lichid este mai mare ca urmare a creșterii vitezei lichidului în spațiile libere ale stratului.

Creșterea înălțimii stratului de material determină reducerea valorilor concentrației ureei în efluent, creșterea forței motoare a transferului de masă și reducerea valorilor coeficientului de transfer de masă (figura 5.40).

Valorile teoretice ale coeficientului de transfer de masă au fost determinate din relația lui Cussler (2009):

$$k = 1,17 \cdot v_0 \cdot \left(\frac{d \cdot v_0}{v}\right)^{-0.42} \cdot \left(\frac{D}{v}\right)^{0.66}$$
(5.17)

și din corelația lui Chu (1953) valabilă pentru transfer de masă în strat fix dar și în strat fluidizat:

$$j_m = 5.7 \cdot \text{Re}_m^{-0.78}$$
 pentru $1 < \text{Re}_m < 30$ (5.18)

în care: k – coeficient de transfer de masă, $[m \ s^{-1}]$; d – diametrul particulei, [m]; v₀ – viteza fictivă a lichidului în coloană, $[m \ s^{-1}]$; v - viscozitatea cinematică a lichidului, $[m^2 \ s^{-1}]$; D – coeficient de difuziune, $[m^2 \ s^{-1}]$;

$$j_m = \frac{k \cdot Sc^{2/3}}{v}$$
 factorul de transfer de masă Chilton-Colburn (5.20)

$$\operatorname{Re}_{m} = \frac{M_{m} \cdot d}{S \cdot \eta \cdot (1 - \varepsilon)} \text{ numărul Reynolds modificat}$$
(5.21)

$$Sc = \frac{v}{D}$$
 numărul Schmidt (5.22)

 M_m – debitul masic de lichid, [kg s⁻¹]; S – aria secțiunii coloanei, [m²]; η - viscozitatea dinamică a lichidului, [Pa s⁻¹]; ϵ - volumul liber al umpluturii [m³ m⁻³].



Fig. 5.36. Variația coeficientului de transfer de masă în timp. $(m = 200g \text{ uree, } d_p = 2,25mm)$

Fig. 5.40. Variația coeficientului de transfer de masă în timp. $(M_v = 100L h^{-1}, d_p = 2,25mm)$

Valorile experimentale și teoretice ale coeficientului de transfer de masă determinate din relațiile 5.15, 5.17 și 5.18 sunt prezentate în figura 5.42. pentru toate celelalte cazuri, variațiile sunt similare.



Concordanța între valorile experimentale și cele teoretice calculate cu relația 5.17 este bună pe cea mai mare parte a dizolvării. Valorile teoretice determinate din relația 5.18 sunt în concordanță bună cu cele experimentale pentru perioada de început a dizolvării după care cresc semnificativ. Această neconcordanță este rezultatul modificării caracteristicilor stratului de material, în special, la valori mici ale diametrului particulelor.

De asemenea, simplificările considerate pot să introducă erori în calculul proprietăților stratului și a particulelor.

5.3.5. Concluzii

În acest subcapitol s-a realizat studiul dizolvării solidelor în strat fix prin curgere descendentă a solventului.

Rezultatele experimentale obținute au condus la următoarele concluzii:

• viteza de dizolvare are o valoare aproximativ constantă pe parcursul desfășurării dizolvării. Creșterea vitezei se realizează mai repede în cazul debitelor de lichid mari și la înălțimi mai mici ale stratului de material;

• coeficientul de transfer de masă este influențat de debitul de lichid și de înălțimea stratului de material și are o variație similară cu a vitezei de dizolvare;

• concordanța între valorile experimentale și teoretice este mai bună pentru relația lui Cussler și pentru prima parte a dizolvării când caracteristicile stratului nu sunt afectate semnificativ.

5.4. Studiul dizolvării solidelor în strat fix prin curgerea ascendentă a lichidului

Scopul studiului a fost:

- determinarea vitezei de dizolvare a ureei în apă;
- determinarea coeficientului de transfer de masă;

• stabilirea influenței dimensiunilor particulelor, a înălțimii stratului de material și a debitului de lichid asupra dizolvării;

• verificarea rezultatelor obținute prin comparație cu valori calculate pe baza modelelor existente în literatura de specialitate.

5.4.1. Tehnica experimentală

Studiul dizolvării solidelor în strat fix prin curgerea ascendentă a solventului a fost realizat pe o instalație de laborator (figura 5.41).

5.4.2. Condiții de operare

Studiul dizolvării ureei în strat fix s-a efectuat la presiune atmosferică și temperatura de 25 °C folosind apă distilată ca solvent. Determinările experimentale au fost realizate folosind

particule de uree de 2,25 mm. Variația înălțimii stratului de material a fost modificată prin cantitatea de material folosit: 50 g; 100 g; 200 g.

Pentru stabilirea valorilor debitului de lichid care circulă prin stratul fix a fost determinată viteza minimă de fluidizare pentru particulele studiate din relațiile stabilite de Richardson și Wen și Yu (tabelul 5.7).



Fig. 5.41. Instalația pentru dizolvarea ureei în strat fix prin curgerea ascecendentă a solventului.

1- coloană de dizolvare, 2- strat granular, 3- rezervor apă, 4- pompă centrifugă, 5- rotametru, 6- termometre digitale, 7 - rezervor soluție, 8 - ventil.

Diametrul	Ar	Re _m	Re _m	v _m	Vm	Debit
particulelor		(Richardson)	(Wen și Yu)	(Richardson)	(Wen și Yu)	minim
mm				$[m s^{-1}]$	$[m s^{-1}]$	$L h^{-1}$
1,8	$2,37.10^4$	13,3642	12,1531	0,00672	0,006108	54,1605
2,25	4,63.10 ⁴	22,7867	21,2910	0,00916	0,008561	75,90676
2,825	9,16.10 ⁴	37,5962	36,1084	0,12	0,11564	102,5313
2,163	$4,11.10^4$	20,8010	19,3408	0,0087	0,00809	71,72733

Tabelul 5.7. Viteza minimă de fluidizare

Pentru determinarea vitezei de dizolvare și a coeficientului de transfer de masă a fost determinată variația în timp a concentrației ureei la ieșirea soluției din coloană și a concentrației ureei în soluția din rezervorul de depozitare.

Analiza probelor a fost realizată refractometric utilizând o curbă de etalonare determinată experimental la temperatura de lucru.

5.4.4. Rezultate experimentale și discuții

Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în figura 5.43 sub forma variației în timp a concentrației ureei în efluent pentru dizolvarea unei probe de 100g uree.



Fig. 5.43. Variația concentrației ureei în efluent funcție de timp și de debitul de solvent (d = 2,25 mm; m = 100 g).

Rezultatele experimentale evidențiază: scăderea concentrației solutului în efluent în timpul dizolvării la valori ale debitului de lichid mai mari de 20L h⁻¹; variația concentrații ureei după o curbă cu maxim la debitul de 20L h⁻¹; reducerea duratei de dizolvare prin creșterea debitului de lichid.

Influența înălțimii stratului de material din coloană în dizolvarea ureei este prezentată în figura 5.47 sub forma variației concentrației ureei în efluent funcție de timp pentru diferite cantități de uree introduse în coloană.



Fig. 5.47. Variația concentrației ureei în efluent funcție de timp și de cantitatea de material din strat $(d = 2,25 \text{ mm}; M_y = 50 \text{ L } h^{-1}).$

Creșterea cantității de material din coloană determină creșterea înălțimii stratului de material și are ca efect o durată de dizolvare a materialului mai mare. De asemenea, se obțin valori mai mari ale concentrației ureei în efluent cu creșterea cantității de material din coloană deoarece crește durata de contactare lichid-solid.

Coeficientul de transfer de masă a fost determinat din rezultatele experimentale folosind relația:

$$k = \frac{v_D}{\Delta C_{med}} \tag{5.25}$$

în care: v_D – viteza de dizolvare, [kg m⁻² s⁻¹]; k – coeficient de transfer de masă, [m s⁻¹]; ΔC_{med} – forța motoare medie a transferului de masă, [kg m⁻³].

Viteza de dizolvare a ureei a fost calculată din relația:

$$v_D = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \tag{5.26}$$

în care: v_D – viteza de dizolvare, [kg m⁻² s⁻¹]; Δm – cantitatea de substanță dizolvată, [kg]; A – aria suprafeței de contact, [m²]; Δt – timpul de dizolvare, [s].

Cantitatea de substanță dizolvată, Δm și suprafața de transfer, A, au fost determinate la fel ca pentru dizolvarea prin curgere descendentă a lichidului. Forța motoare a fost calculată ca medie logaritmică.

Valorile coeficienților de transfer de masă sunt prezentate în figura 5.52 pentru dizolvarea probei de uree de 200g cu particule de 2,25mm pentru două valori ale debitului de lichid.



Fig. 5.52. Variația coeficientului de transfer de masă în timp. $(m = 200g, d_p = 2,25mm)$

Valorile coeficientului de transfer de masă obținute experimental sunt cu atât mai mari cu cât debitul de lichid este mai mare ca urmare a creșterii vitezei lichidului în spațiile libere ale stratului.

Valorile teoretice ale coeficientului de transfer de masă au fost determinate din relația lui Cussler (2009):

$$k = 1,17 \cdot v_0 \cdot \left(\frac{d \cdot v_0}{v}\right)^{-0.42} \cdot \left(\frac{D}{v}\right)^{0.66}$$
(5.28)

în care: k – coeficient de transfer de masă, $[m \ s^{-1}]$; d – diametrul particulei, [m]; v₀ – viteza fictivă a lichidului în coloană, $[m \ s^{-1}]$; υ - viscozitatea cinematică a lichidului, $[m^2 \ s^{-1}]$; D – coeficient de difuziune, $[m^2 \ s^{-1}]$.

Valorile calculate și cele experimentale sunt prezentate în figura 5.50 pentru probele de uree de 2,25mm la un debit de lichid de $40 \text{ L} \text{ h}^{-1}$.





5.4.5. Concluzii

În acest subcapitol s-a realizat studiul dizolvării solidelor în strat fix prin curgere ascendentă a solventului.

Rezultatele experimentale obținute au condus la următoarele concluzii: coeficientul de transfer de masă este influențat pozitiv de creșterea debitului de lichid ceea ce este în concordanță cu studiile prezentate în literatura de specialitate pentru dizolvarea solidelor în strat fix (Garić-Grulović 2004, 2005, 2008; Boskovic-Vragolovic, 2005, 2007a, 2007b); creșterea înălțimii stratului de material determină creșterea coeficientului de transfer de masă datorită unei durate de contactare solid – lichid mai mare ceea ce are ca rezultat o valoare mai mare a concentrației în soluție; pentru dizolvarea ureei în strat fix cu deplasare ascendentă a lichidului, valorile experimentale ale coeficientului de transfer de masă diferă mult de cele calculate cu relația Cussler fapt ce poate fi explicat prin modificarea structurii stratului de material în urma reducerii dimensiunilor particulelor.

CAP. 6. Studiul dizolvării solidelor în strat fluidizat

6.1. Obiectivele studiului

În prezent, tehnica fluidizării se folosește pentru realizarea unui număr mare de procese fizice, chimice și electrochimice cu aplicații în industria chimică, industria petrolieră, industria alimentară, industria farmaceutică, industria energetică, industria metalurgică, industria materialelor de construcție, industria nucleară, prelucrarea deșeurilor etc.

Contactarea solidelor cu o fază lichidă în straturi fixe și fluidizate este caracterizată printr-o suprafață mare de contact între faze ceea ce are ca efect un transfer de căldură și de masă foarte bun.

Determinările experimentale din acest capitol au avut ca scop realizarea dizolvării materialelor solide granulare în lichide în straturi fixe.

Rezultatele experimentale au fost prelucrate pentru a determina: viteza de dizolvare a solidelor; coeficientul de transfer de masă la dizolvare.

De asemenea, s-a studiat influența unor parametri asupra dizolvării solidelor:dimensiunile materialului granular; înălțimea stratului de material în utilaj; debitul de lichid care trece prin dizolvator.

Valorile experimentale au fost comparate cu valori deteminate din relații existente în literatura de specialitate.

6.3. Studiul dizolvării în strat fluidizat

6.3.1. Tehnica experimentală

Studiul dizolvării solidelor în strat fluidizat prin curgerea ascendentă a solventului a fost realizat pe instalația de laborator folosită la studiul dizolvării în strat fix ascendent (figura 5.44).

6.3.2. Condiții de operare

Studiul dizolvării ureei în strat fluidizat s-a efectuat la presiune atmosferică și temperatura de 25°C folosind apă distilată ca solvent. Determinările experimentale au fost realizate folosind particule de uree cu diametrul de 1,8 mm; 2,25 mm și 2,825 mm. Variația înălțimii stratului de material a fost modificată prin cantitatea de material folosit: 50 g; 100 g; 200 g; 300 g și 400 g. Debitul de solvent de 70L h⁻¹ ÷ 200L h⁻¹ s-a stabilit astfel încât să depășească valoarea minimă pentru fluidizarea particulelor (valori determinate în capitolul 5).

Pentru determinarea vitezei de dizolvare și a coeficientului de transfer de masă s-a urmărit variația în timp a concentrației ureei la ieșirea soluției din coloană și a concentrației ureei în soluția din rezervorul de depozitare.

Analiza probelor s-a efectuat refractometric utilizând o curbă de etalonare determinată experimental la temperatura de lucru.

6.3.4. Rezultate experimentale și discuții

Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în figura 6.11 sub forma variației în timp a concentrației ureei în efluent (soluția care iese din coloană). În toate cazurile studiate concentrația ureei în efluent are o valoare maximă la începutul dizolvării după care scade până la dizolvarea completă a materialului. Valorile concentrației sunt mai mari la debite mai mici de lichid deoarece acesta are durată de staționare mai mare în coloana de dizolvare.

Cu cât debitul de lichid este mai mare durata procesului de dizolvare este mai mică.

În figura 6.14 este prezentată influența înălțimii stratului de material din coloana de dizolvare (prin cantitatea de material) asupra concentrației solutului în soluție la ieșirea din dizolvator pentru diverse valori ale debitului de solvent.

Creșterea cantității de material din coloană determină creșterea concentrației solutului în lichid și a duratei de dizolvare.



Fig. 6.11.Variația concentrației ureei în efluent funcție de timp și de debitul de solvent (d = 2,25 mm; m = 100 g).



Fig. 6.14. Variația concentrației ureei în efluent funcție de timp și de cantitatea de material din strat (d = 2,25 mm; $M_v = 100$ L h^{-1}).

Funcție de concentrația ureei în rezervor s-a calculat cantitatea de uree dizolvată și cantitatea de uree nedizolvată din coloană. Variația cantității de uree din rezervor și din coloană precum și a cantității de uree dizolvate este prezentată în figura 6.16 pentru dizolvarea a 200g uree cu dimensiunea particulelor de 2,25mm în apă distilată cu debitul de 100L/h.



Fig. 6.16. Variația cantității de uree din coloană și din rezervor și a cantității dizolvate funcție de timp $(m = 200g; d = 2,25 \text{ mm}; M_v = 150 \text{ L h}^{-1}).$

Pentru calculul vitezei de dizolvare și a coeficientului de transfer de masă s-a folosit metoda descrisă în capitolul 5 iar valorile obținute sunt prezentate în figura 6.17.





Se observă o creștere a coeficientului de transfer de masă în timp determinată de intensificarea fluidizării particulelor pe măsură ce diametrul lor se reduce.

Variații similare ale coeficientului de transfer de masă s-au obținut pentru toate cazurile studiate.

Creșterea debitului de lichid determină creșterea valorilor coeficientului de transfer de masă ca urmare a intensificării curgerii în coloana de dizolvare.

În figura 6.18 sunt prezentate valorile experimentale ș teoretice ale coeficientului de transfer de masă în cazul dizolvării ureei. Valorile experimentale sunt mai mici comparativ cu cele calculate din relația lui Cussler ceea ce poate fi explicat prin variația continuă a diametrului particulelor în timpul dizolvării.





6.3.5. Concluzii

Rezultatele experimentale obținute au condus la următoarele concluzii: coeficientul de transfer de masă crește în timpul dizolvării ca urmare a modificării continue a diametrului particulelor de uree și a intensificării circulației în stratul fluidizat; valorile experimentale ale coeficientului de transfer de masă diferă semnificativ de cele calculate din relația Cussler deoarece parametrii geometrici ai materialului și parametrii de curgere în colana de dizolvare se modifică permanent.

CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat abordează o temă care, deși a fost cunoscută și studiată de o perioadă de timp continuă să rămână de actualitate prin noi posibilități de utilizare: dizolvarea solidelor în lichide.

Numărul mare de aplicații și diversitatea componenților care participă la procesul de dizolvare justifică interesul cercetătorilor, inginerilor și economiștilor pentru acest proces.

În orice domeniu în care intervine dizolvarea trebuie cunoscute mecanismul și cinetica de desfășurare, factorii care intervin și efectele lor pentru a dirija desfășurarea procesului în sensul dorit.

Lucrarea este structurată pe două părți principale.

Prima parte realizează o sinteză bibliografică pe tema dizolvării solidelor cu accent pe dizolvarea prin tehnica discului rotativ și pe dizolvarea în straturi granulare.

Studiul de literatură a condus la următoarele concluzii:

• Există un număr mare de studii referitoare la desfășurarea dizolvării, dar fiecare sistem prezintă particularități și modificări relativ mici ale parametrilor procesului pot avea efecte relativ importante.

• În general, se urmărește intensificarea procesului de dizolvare a componenților și în special a celor cu solubilitate redusă.

• Un număr impresionant de studii se referă la dizolvarea medicamentelor solide și posibilități de a mări solubilitatea lor.

• De asemenea, studiile referitoare la dizolvarea rocilor reprezintă o parte semnificativă din totalul lucrărilor de dizolvare.

A doua parte a lucrării constituie partea originală este structurată pe 5 capitole și reprezintă aproximativ 75% din volumul total al tezei de doctorat.

Contribuția originală a lucrării constă în:

• Realizarea instalațiilor pentru studiul dizolvării prin tehnica discului rotativ, în strat fix și strat fluidizat;

• Studiul transferului de masă prin tehnica discului rotativ pentru substanțe cu solubilități diferite în solvent pur și în soluții cu concentrații mari (în afara domeniului studiat de Levich);

• Studiul dizolvării solidelor în strat fix și fluidizat formate din particule active (fără particule de inert);

• Modelarea transferului de masă la dizolvarea solidelor prin tehnica discului rotativ.

În capitolul 3 sunt prezentate materialele folosite ca solut și mediu de dizolvare și proprietățile acestora. Studiile de dizolvare au fost realizate pe trei substanțe cu largă aplicabilitate: ureea, carbonatul de sodiu și bicarbonatul de sodiu, acestea fiind caracterizate de solubilități mult diferite. Ureea, granulară și pulverulentă, a fost caracterizată prin analiză

granulometrică și analiză SEM pentru a determina forma și dimensiunile particulelor, distribuția granulometrică, starea suprafeței particulelor.

Pe baza determinărilor experimentale au fost stabilite caracteristicile ureei pentru studiul dizolvării prin tehnica discului rotativ (fracția granulometrică cu diametrul mediu de 0,177 mm) și pentru realizarea studiului de dizolvare a granulelor de uree în stat fix și fluidizat (material cu dimensiunea de 1,8 mm, 2,25 mm și 2,825 mm).

În capitolul 4 a fost realizată dizolvarea solidelor prin tehnica discului rotativ. Această tehnică are numeroase aplicații datorită avantajelor oferite în studiul dizolvării: suprafața de contact dintre materialul solid și solvent este aproximativ constantă pe durata operației și există posibilitatea realizării și menținerii unui regim hidrodinamic dorit.

• Rezultatele studiului au evidențiat efectul pozitiv al creșterii temperaturii de lucru și a vitezei de rotație a discului asupra vitezei de dizolvare (și implicit, asupra coeficientului de transfer de masă).

• Temperatura influențează forța motoare a transferului de masă (creșterea temperaturii determină creșterea solubilități dar are efect și asupra proprietăților solventului – densitate, viscozitate).

• Viteza de rotație a discului determină creșterea vitezei de dizolvare prin acțiunea asupra grosimii stratului limită hidrodinamic și de transfer de masă.

• Rezultatele experimentale au evidențiat faptul că existența în soluție a unui component identic cu cel din solut determină reducerea vitezei de dizolvare.

• Comparația între rezultatele studiului efectuat și vitezele de dizolvare determinate pe baza modelelor existente în literatura de specialitate, a evidențiat o concordanță relativ bună în cazul dizolvării ureei și neconcordanțe în cazul dizolvării carbonatului și a bicarbonatului de sodiu. Rezultatele diferite pot fi explicate prin modificarea suprafeței de contact între cele două faze, modificarea procesului elementar care determină procesul de dizolvare (la valori mari ale vitezei de rotație, la valori mici ale solubilității, la valori mari ale concentrației solutului în soluție, ca urmare a unei difuziuni concurente în cazul existenței a mai multor ioni în solvent).

• Rezultatele experimentale au fost prelucrate statistic în cazul dizolvării ureei în apă și în soluții și s-a realizat modelarea matematică sub forma unei ecuații polinomiale de gradul doi:

Sistem: uree – apă distilată

 $Y_c = 32,38 + 9,717 \cdot x_1 + 7,82 \cdot x_2 + 2,018 \cdot x_1 \cdot x_2$

Sistem: uree – soluție uree (C= 30 g uree/100 g apă)

 $Y_c = 20,433 + 5,843 \cdot x_1 + 6,317 \cdot x_2 + 1,726 \cdot x_1 \cdot x_2$

Sistem: uree – soluție uree (C=40 g uree/100 g apă)

 $Y_c = 12,558 + 3,414 \cdot x_1 + 3,848 \cdot x_2 + 0,769 \cdot x_1 \cdot x_2$

• Din analiza coeficienților ecuației de regresie se poate aprecia că temperatura de lucru și viteza de rotație a discului contribuie în proporții aproximativ egale iar influența lor reciprocă este mult mai mică.

• Studiul experimental a fost completat cu simulări fenomenologice, empirice și hibride. Modelul fenomenologic este reprezentat de modelul Levich, Modelul black-box este bazat pe rețele neurologice dezvoltate optim printr-un algoritm de selecție clonală (CS-NN), iar modelul grey-box combină cele două tipuri de abordări aplicând diverse configurații (serie, paralel, serie-paralel).

• Rezultatele indică faptul că cea mai bună variantă de modelare a procesului este reprezentată de hibridul serie-paralel, având o eroare în faza de testare de 11%.

Capitolul 5 se referă la studiul dizolvării în strat granular și este structurat pe trei subcapitole în care s-a realizat:

- caracterizarea straturilor granulare prin proprietăți cu importanță deosebită în funcționarea stratului: densitatea în vrac, unghiul de taluz natural și viteza de curgere a materialului, volumul liber, suprafața specifică, permeabilitatea stratului, pierderea de presiune în stratul granular.
- studiul dizolvării a solidelor în strat fix prin curgerea descendentă și respectiv ascendentă a solventului.
- analiza principalilor factori care influențează dizolvarea (granulometria și distribuția granulometrică a materialului, înălțimea stratului de material, debitul de lichid).

Valorile experimentale ale vitezei de dizolvare și ale coeficientului de transfer de masă au fost analizate critic și comparate cu valori calculate din relații existente în literatura de specialitate.

Determinarea permeabilității stratului fix a fost realizată cu aer (pentru a păstra forma și dimensiunile particulelor) pentru ureea granulară neclasată și pentru clasele granulometrice de 1,8mm, 2,25mm și 2,8mm.

Rezultatele experimentale au condus la următoarele concluzii:

• permeabilitatea stratului fix variază chiar la viteze mici ale aerului ca urmare a rearanjării particulelor în strat și apoi rămâne aproximativ constantă până la începerea fluidizării;

• înălțimea stratului de material are o influență mică asupra permeabilității;

• dimensiunea particulelor are influență mai mare asupra permeabilității; creșterea dimensiunilor particulelor determină creșterea permeabilității;

• valorile vitezei minime și maxime de fluidizare determinate experimental sunt în bună concordanță cu valorile calculate din relații existente în literatura de specialitate;

• valorile experimentale și calculate ale pierderii de presiune sunt apropiate.

În cazul dizolvării ureei în strat fix, dimensiunile particulelor, înălțimea stratului de material și debitul de lichid sunt parametrii care influențează dizolvarea.

Rezultatele experimentale obținute la dizolvarea în strat fix cu circulație descendentă a lichidului au condus la următoarele concluzii:

- diametrul particulelor scade în timp până la dispariția acestora;
- gradul de dizolvare crește pe măsură ce procesul de dizolvare avansează;

• creșterea debitului de lichid determină creșterea vitezei de dizolvare și a coeficientului de transfer de masă și reducerea duratei de dizolvare;

• creșterea înălțimii stratului de material determină creșterea duratei de dizolvare și reducerea coeficientului de transfer de masă;

• creșterea dimensiunilor particulelor din strat conduce la creșterea duratei de dizolvare și scăderea vitezei de dizolvare. Această comportare este determinată de suprafața de transfer de masă mai mică și porozitatea mai mare a stratului în cazul particulelor mai mari;

• concordanța între valorile experimentale și teoretice este mai bună pentru relația lui Cussler și pentru prima parte a dizolvării când caracteristicile stratului nu sunt afectate semnificativ.

Rezultatele experimentale obținute la dizolvarea în strat fix cu circulație ascendentă a lichidului au condus la următoarele concluzii:

• diametrul particulelor de uree din strat scade în timp până la dispariția acestora;

• gradul de dizolvare crește pe măsură ce procesul de dizolvare avansează;

• creșterea debitului de lichid determină reducerea duratei de dizolvare și valori mai mici ale ureei în efluent;

• creșterea înălțimii stratului de material din coloană are ca efect creșterea duratei de dizolvare și a concentrației ureei în efluent;

• coeficientul de transfer de masă este influențat pozitiv de creșterea debitului de lichid ceea ce este în concordanță cu studiile prezentate în literatura de specialitate pentru dizolvarea solidelor în strat fix (Garić-Grulović 2004, 2005, 2008; Boskovic-Vragolovic, 2005, 2007a, 2007b)

• creșterea înălțimii stratului de material determină creșterea coeficientului de transfer de masă datorită unei durate de contactare solid – lichid mai mare ceea ce are ca rezultat o valoare mai mare a concentrației în soluție;

• pentru dizolvarea ureei în strat fix cu deplasare ascendentă a lichidului, valorile experimentale ale coeficientului de transfer de masă diferă mult de cele calculate cu relația Cussler fapt ce poate fi explicat prin modificarea structurii stratului de material în urma reducerii dimensiunilor particulelor.

În capitolul 6 a fost studiată dizolvarea ureei în strat fluidizat. Rezultatele experimentale obținute la dizolvarea solidelor în strat fluidizat au condus la următoarele concluzii:

• creșterea debitului de lichid introdus în coloana de dizolvare are ca efect reducerea concentrației solutului în efluent și a duratei de dizolvare a materialului;

• creșterea cantității de material din coloană determină creșterea concentrației solutului în efluent și a duratei de dizolvare;

• particulele își păstrează forma pe tot parcursul dizolvării iar diametrul lor scade în timp până la dispariția acestora;

• gradul de dizolvare crește pe măsură ce procesul avansează;

• coeficientul de transfer de masă crește în timpul dizolvării ca urmare a modificării continue a diametrului particulelor de uree și a intensificării circulației în stratul fluidizat;

• valorile experimentale ale coeficientului de transfer de masă diferă semnificativ de cele calculate din relația Cussler deoarece parametrii geometrici ai materialului și parametrii de curgere în colana de dizolvare se modifică permanent;

Comparația între dizolvarea aceleiași cantități de uree în strat fix și fluidizat conduce la următoarele concluzii:

- coeficientul de transfer de masă crește cu creșterea debitului de lichid la dizolvarea în strat fix atât la deplasarea descendentă cât și la deplasarea ascendentă a lichidului;
- valorile coeficientului de transfer de masă la la deplasarea descendentă a lichidului sunt mai mari decât în cazul deplasării ascendente fapt determinat de o modificare mai accentuată a porozității stratului în cazul deplasării ascendente;
- coeficientul de transfer de masă scade cu creșterea debitului de lichid la dizolvarea în strat fluidizat;
- această comportare este în concordanță cu studiile efectuate la dizolvarea în strat fix și fluidizat în straturi cu particule de inert (Garić-Grulović 2004, 2005, 2008; Boskovic-Vragolovic, 2005, 2007a, 2007b).

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ DIN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT

1. Articole publicate sau în curs de publicare

a. Articole publicate în reviste cotate ISI

C.A. Horoba, I. Mămăligă – Dissolution of solids in fluidized bed, Korean J of Chem Eng, în curs de evaluare

N. Drăgoi, **C.A. Horoba**, I. Mămăligă, S. Curteanu - Grey and black-box modelling using Artificial Immune Systems applied to solids dissolution by rotating disc method, Chemical Engineering Processing: Process Intensification, în curs de evaluare

C.A. Horoba, I. Mămăligă – Mass transfer in solid dissolution in fixed beds, Rev. de Chimie, în curs de evaluare.

Stelian Petrescu, **Cristian Horoba** - Mass transfer kinetics at water vapor separation from air by adsorption, Environmental Engineering and Management Journal May 2010, Vol.9, No.5, 703-709.

b. Articole publicate în reviste BDI

C.A, Horoba, I., Mămăligă – Characterization of granulated and powdered solids, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, 2013, tomul LIX (LXIII), Fasc. 2, 23-34.

2. Comunicări științifice

a. Comunicări științifice internaționale și naționale

C.A. Horoba, I., Mămăligă - Mass transfer coefficients in dissolution processes using the rotating disc technique, RICCCE 18 – Sinaia, România, 4-7 septembrie 2013.

C.A. Horoba, I., Mămăligă - Evaluation of properties for some granulated and powdered solids used in food, cosmetic and pharmaceutical industries., Al 11-lea Simpozion Internațional de produse cosmetice și aromatixante "Cunoaștere și creativtate în cosmetologie", Iași, 4-7 iunie, 2013.

C.A. Horoba - Studiul transferului de masă la dizolvarea solidelor utilizând tehnica discului rotativ, Workshop Tendințe și cerințe de interdisciplinaritate în cercetare" Iași, 25 ianuarie 2013.

C.A. Horoba, I., Mămăligă - Study of mass transfer processes using the rotating disk technique, Centenary of education in chemical engineering, Romania, Iasi, 28-30 november 2012.

C.A. Horoba, S. Petrescu - Studiul transferului de masă solid-lichid în procese de dizolvare, Workshop Managementul cercetării în cadrul programelor doctorale, Iași, 29 august 2011.

BIBLIOGRAFIA

- Aycan Gur, 2008, A semiempirical kinetics model for dissolution of colemanite in ammonium chloride solutions, *Rasayan Jounal of Chemistry*, **1**(1),149-157.
- Baba A.A., Adekola F.A., Toye E.E., Bale R.B., 2009, Dissolution Kinetics and Leaching of Rutile Ore in Hydrochloric Acid, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, **8**(10),787-801.
- Balaban, C., 1993, Strategia experimentării și analiza datelor experimentale, (Aplicații în chimie, inginerie chimică, tehnologie chimică), Ed. Acad. Române, București.
- Barbosa-Canovas, V.G., Ortega-Rivas, E., Jiuliano, P., Han, H., 2005, *Food Powders, Physical Properties, Processing and Functionality, cap. 3. Bulk Properties, Kluwer Academic/Plenum Publishers, N.Y., Boston, London, Moscow.*
- Bošković-Vragolović N., Brzić D. V., Grbavčić Ž., 2005, Mass transfer between a fluid and an immersed object in liquid-solid packed and fluidized beds, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **70**(11), 1373-1379.
- Bošković-Vragolović N., Garić-Grulović R., Grbavčić. Ž., 2007a, Wall-to-bed mass transfer in particulate fluidized beds and vertical transport, *1-st SEEC CHE, Belgrad, Serbia*, 53.
- Bošković-Vragolović, N., Garić-Grulović R., Grbavčić Ž., 2007b, Wall-to-liquid mass transfer in fluidized beds and vertical transport of inert particles, *J.Serb.Chem.Soc.*,**72**(11), 1103-1113.
- Bratu, E. A., 1984, Operații unitare în ingineria chimică, vol 1, Editura tehnică, București.
- Burns, K.L., 2002, A Rotating Disk Study of the Mechanisms of Calcite Dissolution in the Presence of Environmentally Benign Polyaspartic Acid. *Ph thesis Raleigh*, North Carolina.
- Calderón, J.A, Barcia, O.E., Mattos, O.R., 2008, Reaction model for kinetic of cobalt dissolution in carbonate/bicarbonate media, *Corrosion Science* 50, 2101-2109
- Carr, R.L., Jr., 1965a, Evaluating Flow Properties of Solids, *Chemical Engineering*, **72**(3), 163–168.
- Carr, R.L., Jr., 1965b, Classifying flow properties of solids, *Chemical Engineering*, **72**(3), 69–72.
- Chairat C., Schott J., Oelkers E.H., Lartigue J.E., Haraiya N., 2007, Kinetics and mechanism of natural Fluorapatite Dissolution at 25^oC and pH from 3 to 12, *Geochem. Cosmochim. Acta*, **71**(24), 5901-5912.
- Chang F., Abbad M., 2011, Modelling mass transfer in a rotating disk reaction vessel, *KSG*, 1-17.
- Coulson C.R., Richardson J. F., 1968, Solids movement in liquid fluidized beds-I Particle velocity distribution, *Chem. Engng. Sci.*, **23**(8), 813-824.
- Cussler, E.L., 2009, Cap.2. Diffusion in dilute solutions in Diffusion: mass transfer in fluid systems 3rd ed., *Cambridge University Press, ISBN 9780511805134*.
- Dokoumetzidis A, Macheras P., 2006, A Century of dissolution research: From Noyes and Whitney to the Biopharmaceutics Classification System. *International Journal of Pharmaceutics*, **321**(1-2): 1–11.
- Elperin T., A. Fominykh, 2001, Effect of solute concentration level on the rate of coupled mass and heat transfer during solid sphere dissolution in a uniform fluid flow, *Chemical Engineering Science* **56**, 3065-3074.
- Epstein N., 2003, Applications of Liquid-Solid Fluidization, Int. J. Chem. Reactor. Eng, Berkeley Electronic Press, 1, 1-18.

- Fan L-S., Zhu C., 1998, Principles of Gas-Solid Flows, cap.1. Size and Properties of Particles, Cambridge University Press, 3-45.
- Garić-Grulović R.; Bošković-Vragolović N, Grbavčić Ž., Arsenijević, Z., 2008, Wall-to-bed heat in vertical hydraulic transport and in particulate fluidized beds, *Int. J of Heat and Mass Transfer*, **51**, 5942.
- Garić-Grulović R.; Bošković-Vragolović N.; Grbavčić Pjanović R., 2011, Hydrodynamics and Mass Transfer in Heterogeneous Systems, Advanced Topics in Mass Transfer, 211-228.
- Garić-Grulović R.; Grbavčić Ž., Arsenijević, Z., 2005, A pseudo-fluid representation of vertical liquidcoarse solids flow, *J.Serb.Chem.Soc.*, **70** (5), 775-784.
- Garić-Grulović R.; Grbavčić Ž.; Arsenijević Z., 2004, Heat transfer and flow pattern in vertical liquid-solids flow, *Powder Technology*, **145**, 163-171.
- Grdadolnik Jože, Yves Maréchal, 2002, Urea and urea-water solutions an infrared study, *Journal of Molecular Structure*, **615**, Issues 1–3, 177–189.
- Grenman H., Murzina E., Ronnholm M., Eranen K., Mikkola J.P., Lahtinen M., Salmi T., Murzin D.Y., 2007, Enhancement of solid dissolution by ultrasound, *Chemical Engineering and Processing* **46**, 862.
- Guedes de Carvalho, J. R. F., Delgado, J. M. P. Q., Alves, M. A., 2004, Mass Transfer Between Flowing Fluid and Sphere Buried in Packed Bed of Inerts, *AIChE J.* **50** (1), 65-74.
- Hausner H.H., 1967, Friction Conditions in a Mass of Metal Powders, Int.J.Powder Metall., 3, 7-13.
- Holdich G.R., 2002, Fundamental of Particle Technology, cap.2. Particle Characterization, *Midland Information Technology and Publishing* 5-20.
- Huo J., Solanki R., McAndrew J., 2004, Study of anodic layers and their effects on electropolishing of bulk and electroplated films of copper, *Journal of Applied Electrochemistry* **34**, 305-314.
- Kawahara, K., Tandford, C., 1966, Viscosity and Density of Aqueous Solutions of Urea and Guanidine Hydrochloride, *The Journal of Biological Chemistry*, **241** (13), 3228-3232.
- Kumar A., Attar S.J., Prashant L. Chaudhari , Smita J. Hole, 2010, Study of Influence of Particle Size and Initial Concentration on the Dissolution of CaCO₃, *Recent Advances in Chemical Engineering*.
- Levich V(B).G., 1962, Physicochemical Hydrodynamics. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Liu, Z., Dreybrodt, W., 2001, Kinetics and rate limiting mechanisms of dolomite dissolution at Various CO₂ partial pressures, *Science in China (series B)*, 44(5), 500-509.
- Mămăligă I., Tudose, R., 2003, Fluidisation with liquids., Hydrodynamic characteristics, *Revue Roumanie de Chimie*, **48** (3), 231-236.
- Mukherjee A.K., Mishra B.K., Ran Vijay Kumar R.V., 2009, Application of liquid/solid fluidization technique in beneficiation of fines, *Int. J. Miner. Process.* **92**, 67-73.
- Nareda E., 2011, Noyes-Whitneys dissolution rate law, 1-st M. Pharm., *Pharmaceutical Technology*.
- Neelakantan L., Hassel A.W., 2007, Rotating disc electrode study of the electropolishing mechanism of NiTi in methanolic sulfuric acid, *Electrochimica Acta*, **53**, 915-919.
- Nemțoi Gh., Secula M.S., Crețescu I., Petrescu S., 2007, Studiul voltametric al dizolvării anodice a cuprului în soluții de sulfat de cupru și acid sulfuric, *Rev. Chim. (București)*, **58** (12), 1216-1220.
- Özmetin C., 2003, A Rotating Disc Study on Silver Dissolution in Concentrate HNO₃ Solutions, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **17** (2) 165-169.
- Petrescu S., Secula M.S., Nemțoi Gh., Crețescu I., 2009, Study on Metal Anodic Dissolution, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **60** (5), 462-467.
- Potvin E., Drogowska M., Menard M., 1987, La dissolution anodique du cuivre en presence d'ions F dans des solutions aqueuses acides, *Can. J. Chem.* **65**, 2109-2113.
- Rakoczy R., 2010, Enhancement of solid dissolution process under the influence of rotating magnetic field, *Chemical Engineering and Processing* **49**, 42-50.
- Serajuddin, A.T.M., 2007, Salt formation to improve drug solubility. Adv Drug Del Rev 59, 603-616.
- Smith P.G., 2007, Applications of Fluidization to Food Processing, *Blackwell Science, a Blackwell Publishing comp., Oxford, UK.*
- Tsinman K, Avdeef A, Tsinman O, Voloboy D, 2009, Powder Dissolution Method for Estimating Rotating Disk Intrinsic Dissolution Rates of Low Solubility Drugs, *Pharm. Research*, **26** (9), 2093-2100.
- Tudose, R.Z., Petrescu, S., 1986, Mem. sect. științ. Ale Academiei Române, seria IV, tom IX, 1, 147.
- ***, Urea & Urea Solution, 2006, Storage, Handling and Dilution, *Terra Industries Inc.* <u>www.terraindustries.com</u>
- Vidal R., West A.C., 1996, High rate dissolution of copper in cupric-sulfate electrolytes, *Electrochimica Acta*, **41**(15), 2411-2424.