

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI"  
DIN IAȘI**

**Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și  
Protecția Mediului "Cristofor Simionescu"**



# **Evaluarea posibilității utilizării magneziului în separarea gazelor**

*Rezumatul tezei de doctorat*

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

**Doctorand: ing. Ioan Barabulică**

**Iasi, septembrie 2025**

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI**  
**RECTORATUL**

Către

---

---

Vă facem cunoscut că, \_\_\_\_\_, la ora \_\_\_\_\_ în  
\_\_\_\_\_ va avea loc susținerea tezei de doctorat intitulată:

**“ EVALUAREA POSIBILITĂȚII UTILIZĂRII MAGNEZIULUI ÎN SEPARAREA  
GAZELOR INDUSTRIALE”**

elaborată de **BARABULICĂ IOAN** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

Prof.univ.dr.ing. Măluțan Teodor Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași	președinte
Prof.univ.dr.ing. Mămăligă Ioan Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași	conducător de doctorat
Prof.univ.habil.dr.ing. Cursaru Diana-Luciana Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești	referent oficial
Conf.univ.dr.chim. Humelnicu Ionel Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași	referent oficial
Prof.univ.habil.dr.ing. Lisa Gabriela Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași	referent oficial

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

**RECTOR,**

Prof.univ.dr.ing. DAN CAȘCAVAL

**Secretar universitate,**

Ing. Cristina Nagîț

## Cuprins

1. Introducere	3
1.1 Obiectivele	4
1.2 Structura lucrării	5
2. Tehnica Experimentală	6
2.1 Instalații, aparatele, utilajele și conceptele	6
2.1.1 Etapa pregătirilor experimentale	7
2.1.2 Detalii de execuție	9
2.1.3 Proceduri preliminare	9
2.1.3.1 Pregătirea utilajelor pentru teste	10
2.1.3.2 Activarea sistemului electric	11
2.2 Mod de lucru	11
2.2.1 Etapa pregătirilor	12
2.2.2 Etapa de testare	13
2.2.3 Modul de operare la testarea concentrațiilor fazei gazoase	13
3. Datele experimentale	14
3.1 Desfășurarea testelor pentru studiul efectului termic	14
3.1.1 Seria 1 de teste	14
3.1.2 Seria 2 de teste	17
3.1.3 Seria 3 de teste	18
3.1.4 Seria 4 de teste	18
3.2 Desfășurarea testelor pentru evaluări analitice	20
3.2.1 Seria etalon	20
3.2.2 Seria experimentală	21
4. Interpretarea rezultatelor experimentale	24
4.1 Interpretarea parametrilor combustiei	24
4.2 Interpretarea parametrilor termici	26
4.3 Interpretarea parametrilor analitici	29
4.3.1 Interpretarea analizelor efectuate pentru faza gazoasă	29
4.3.2 Interpretarea analizelor efectuate pentru reziduul solid	30
5. Concluzii	32
5.1 Concluzii generale	32
5.2 Contribuții proprii	33
5.3 Perspective și direcții de viitor	34
Activitatea științifică	36

## Capitolul I

# Introducere

În practica industrială, în mod frecvent, se apelează la diverse metode de separare și purificare în cadrul liniilor de producție în general. Operarea cu faze gazoase este mai deosebită, deoarece gazele necesită condiții speciale de lucru, în principiu relația volum – presiune este definitorie pentru majoritatea proceselor care implică gaze. Rareori diversele faze gazoase utilizate în procese industriale, sunt formate dintr-un singur component și de cele mai multe ori, unde este nevoie de vreo fază gazoasă ca materie primă, puritatea este unul din cei mai importanți parametri, deci necesitatea de a separa gazele este substanțială. Cel mai comun gaz cunoscut este aerul atmosferic cu conținut majoritar de azot și oxigen, reprezentând principala sursă de aceste gaze, iar separarea se efectuează prin distilarea în stare lichidă, proces costisitor energetic, dar cererea industrială de azot este suficientă pentru ca instalațiile de distilare a aerului lichid să funcționeze. O altă metodă de separare a amestecurilor în fază gazoasă este utilizarea altei substanțe, care să rețină unul din componenții amestecului gazos. Astfel de metode se folosesc uzual în cazul cartușelor filtrante pentru măștile de gaze, însă și în procese de chemosorbție mai dezvoltate, cum ar fi reținerea dioxidului de carbon din gazul de sinteză pentru sinteza amoniacului folosind soluții de  $K_2CO_3$ , eliberat apoi prin desorbție și utilizat la fabricarea ureei, îngrășământ clasic pentru activitățile agricole. Cei mai buni candidați ca substanțe active în reținerea în scop de separare sau purificare a amestecurilor de gaze sunt metalele alcaline în stare metalică (sodiu metalic, potasiu metalic), însă reactivitatea exagerat de mare le face dificil de transportat și manipulat reprezentând substanțe cu grad mare de pericol. Metalele alcalino-pământoase pot fi o alternativă, deoarece caracterul puternic alcalin este activat prin încălzire sau furnizare de energie termică. Dintre metalele alcalino-pământoase, cele mai uzuale sunt magneziul și calciul, dintre care calciul este mai reactiv decât magneziul, dar și mai dificil de obținut. Magneziul este un metal cu utilizări din ce în ce mai diverse, de la domeniile specifice aliajelor metalice cu densitate mică (aeronautică, aerospațială), până la domeniul bio-medical unde este unul din oligoelementele esențiale pentru organismele biologice în general și metalul central din clorofilă în mod particular pentru plantele cu frunze verzi. Magneziul este un metal stabil la condițiile obișnuite, cu sensibilitate la vaporii de apă existenți în atmosferă sub formă de umiditate. La temperaturi mari devine foarte activ, ceea ce a reprezentat o proprietate importantă în alegerea pentru studiul separării gazelor, pe lângă relativa ușurință în achiziționarea acestui metal din comerț. Alegerea dioxidului de carbon și azotului ca gaze componente în vederea evaluării posibilității de separare folosind magneziul a fost decisă din următoarele considerente:

- au reactivitatea printre cele mai scăzute dintre gazele comune;
- gaze des utilizate în practica uzuală, atât industrială cât și comună;
- problematica dioxidului de carbon ca gaz ce influențează clima globală, făcând parte din gazele cu efect de seră;
- posibilitatea obținerii de azot de puritate fără a mai fi nevoie de distilarea aerului și care nu va conține urme de oxigen, deoarece, chiar și procente foarte mici de oxigen conținut în azot pot avea implicații secundare în procesele care necesită acest gaz pentru inertizare, de exemplu catalizatorii în stare redusă, fiind piroforici trebuie asigurată o atmosferă de gaz inert, azotul fiind cel

mai simplu de utilizat, dar urmele de oxigen din azot oxidează pasiv catalizatorii respectivi necesitând un timp de reducere pentru a putea îndeplini funcțiile catalitice la momentul utilizării.

Domeniul de cercetare cel mai important pentru explorare în vederea acestui demers de a separa gazele industriale amintite cu ajutorul magneziului îl reprezintă reacția magneziului cu gazele, de cele mai multe ori fiind vorba de combustii deoarece reacțiile exoterme au loc și cu emisii de radiație luminoasă. Ca puncte de originalitate față de alte studii pe tematica reacției magneziului cu alte gaze sunt de remarcat:

- utilizarea de fragmente de bandă de magneziu, majoritatea cazurilor din literatură prezentând studii în care se utilizează pulberi sau granule;
- în reacția magneziului cu amestecurile de gaze propuse s-a pornit de la condiția de rece, adică de la temperatura camerei și s-a încălzit mai întâi magneziul, fiind atașat de sursa de energie termică, și apoi atmosfera din jur formată dintr-un amestec gazos binar dioxid de carbon-azot.

Tematica reacției magneziului cu dioxidul de carbon și azotul devine din ce în ce mai în cercetare, iar în această lucrare am demonstrat că magneziul poate reduce concentrația de dioxid de carbon din amestecurile gazoase studiate și într-un mod exoterm. Această proprietate ar putea fi utilizată pentru reducerea concentrației de dioxid de carbon din gazele de ardere rezultate în urma combustiei combustibililor fosili până la eliminare completă, rezultând o fază gazoasă formată doar din azotul prezent în aerul utilizat la combustie și eventuale urme de gaze rare, în speță argonul fiind în concentrația cea mai mare.

## 1.1 Obiective

Aspectele exprimate anterior constituie baza temei alese pentru această lucrare științifică, dioxidul de carbon și azotul fiind gaze industriale cunoscute pentru slaba reactivitate, iar magneziul fiind una din substanțele care reacționează cu aceste gaze. Prin seria de experimente ce urmează a fi descrise s-a urmărit:

1. Trecerea de la estimarea teoretică la aspecte practice privind modul de desfășurare a reacției magneziului cu un amestec binar dioxid de carbon – azot, simulând atât reacția magneziului cu gazele de ardere cât și alte variante compoziționale.
2. Posibilitatea de a modifica concentrația amestecului de gaze format din dioxid de carbon și azot.
3. Efectul termic major al reacției magneziului cu dioxidul de carbon. Studiul reacției dintre magneziu și amestecul binar dioxid de carbon - azot este important și prin prisma efectului termic major mai ales în cazul reacției cu dioxidul de carbon, iar din experimentele practice se pot observa și alte detalii dificil de prevăzut teoretic foarte utile pentru trecerea la o scară mai mare a experimentelor în ideea extinderii procesului la scară industrială.

Substanțele gazoase utilizate în experimente sunt cunoscute pentru caracterul inert, iar reușita modificării concentrației unui amestec din aceste gaze se poate generaliza la aproximativ orice amestec format dintr-un gaz mai reactiv și un gaz mai inert, având în vedere reactivitatea ridicată a magneziului. Alegerea magneziului s-a făcut din considerentul abundenței naturale ridicate ca punct de vedere sustenabil, dar și datorită ușurinței de manipulare în condiții normale sau obișnuite spre

deosebire de celelalte metale alcaline, caracterul alcalin al magneziului putând fi pus în evidență cu creșterea temperaturii ceea ce aduce un plus de control.

În această lucrare s-a urmărit evaluarea experimentală a posibilității recuperării căldurii de reacție și variația concentrației gazelor ca parametru indicator al posibilității de separare a gazelor industriale utilizând combustia magneziului în atmosfere formate din amestecuri binare dioxid de carbon - azot de diverse concentrații.

Implicațiile alegerii acestor două gaze pentru evaluarea utilizării magneziului în separarea gazelor industriale sunt:

a) Dacă prin combustia magneziului în acest amestec se produce modificarea concentrației amestecului gazos inițial, atunci magneziul poate fi utilizat la separarea amestecului gazos prin eliminarea unuia dintre componenți.

b) În al doilea rând, dioxidul de carbon este poluantul cel mai eliminat în atmosferă din punct de vedere cantitativ, acumularea acestuia ducând la creșterea efectului de seră pentru atmosfera terestră. Magneziul reacționează exoterm cu acest gaz, astfel că dintr-o posibilă utilizare în acest scop va rezulta și o cantitate de energie termică ce ar putea fi recuperată.

c) În al treilea rând azotul este gazul care poate fi purificat prin utilizarea magneziului, acest aspect poate reprezenta o alternativă la distilarea aerului utilizată pe scară largă la nivel industrial pentru producerea de azot. Amestecul dioxid de carbon - azot, la nivel practic, se regăsește sub forma gazelor arse provenite din diverse sisteme de combustie.

Partea experimentală executată pentru evaluarea combustiei magneziului în amestecurile binare dioxid de carbon - azot poate fi utilizată pentru evaluarea utilizării gazelor de ardere ca atmosferă în care să se desfășoare combustia magneziului. În acest mod magneziul este utilizat o dată pentru eliminarea dioxidului de carbon din gazele de ardere și a doua oară gazele de ardere pot deveni sursă de azot industrial fără urme de oxigen. Aceste avantaje cumulate ar putea depăși costurile recuperării magneziului în cazul unei implementări practice, însă va fi nevoie de studii suplimentare pentru evaluarea și optimizarea proceselor.

## 1.2 Structura lucrării

Lucrarea prezintă la început cu capitolul introductiv în care este descrisă tematica, motivația și direcțiile de cercetare urmărite pe parcursul celorlalte capitole, prin care se va arăta:

- În capitolul 2: descrierea utilajelor, conceptelor și modului de lucru utilizate pentru seriile experimentale

- În capitolul 3: descrierea experimentelor, prezentarea datelor experimentale brute și prelucrate. În tabelele cu datele experimentale incluse în acest capitol s-au marcat celulele corespunzătoare evenimentului reacției dintre magneziu și dioxidul de carbon, pentru o mai ușoară observare.

- În capitolul 4: interpretarea rezultatelor experimentale

- În capitolul 5: prezentarea concluziilor

Pe parcursul capitolului 3 s-au introdus succesiv, pentru fiecare serie de teste tabelele sinteză cu parametrii esențiali, care ilustrează evoluția sistemului magneziu-dioxid de carbon-azot, în

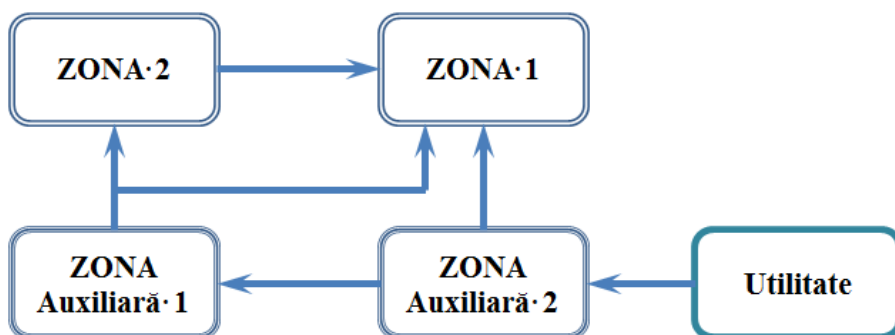
condițiile specificate. Capitolul cu interpretarea rezultatelor experimentale conține evaluarea științifico-tehnică a rezultatelor experimentale, după care capitolul concluziilor încheie prezenta lucrare.

## Capitolul II Tehnica Experimentală

### 2.1 Instalații, aparate, utilaje și concepte

Pentru realizarea testelor cu scopul evaluării reacției magneziului cu un amestec gazos binar dioxid de carbon – azot s-a conceput o instalație experimentală de laborator, formată din două zone principale, fiecare având drept component principal un utilaj reprezentativ astfel: zona 1 este formată din camera de reacție sau camera de ardere și zona 2 cuprinde recipientul pentru prepararea amestecului gazos. Asigurarea funcționalității instalației experimentale s-a realizat prin două sisteme auxiliare și o parte de utilități reprezentată de rețeaua de electricitate a laboratorului prin prizele de curent alternativ 220V și corpurile de iluminat pentru asigurarea vizibilității optime. Sistemele auxiliare sunt 1 - sistemul pentru asigurarea pregătirii optime a camerei de reacție și recipientului de preparare pentru teste, format din o pompă de vid cu conexiunile aferente la utilajele deservite și 2 - sistemul electric pentru pornirea și derularea testelor format dintr-un redresor de curent electric, conectori și întrerupător. Pentru pregătirea probelor de magneziu s-a utilizat o balanță analitică pentru determinarea masei probei și un clește de laborator pentru extras proba de analizat prin secționarea unei părți de bandă de magneziu.

Interconexiunile dintre zonele instalației experimentale și sistemele auxiliare sunt redată în fig.2



**Figura 2** – Schema logică a instalației experimentale

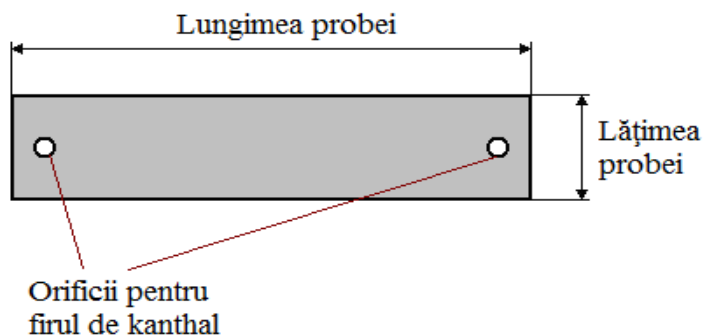
Ca surse de gaze pentru formarea amestecurilor gazoase s-au utilizat butelii comerciale cu gazele presurizate, de la care s-au realizat conexiuni la zonele instalației experimentale prin tuburi flexibile de laborator prevăzute cu ventile pentru controlul fluxurilor gazoase. Sursele de gaze pentru teste au fost conectate, în principal, la zona 2 a instalației experimentale, având în vedere rolul acestei zone pentru faza experimentală.

Programul experimental a fost proiectat pe baza studiului teoretic și a proiectului de cercetare aprobat în anul 2019. Seria evenimentelor programate se poate diviza în etape temporale logice astfel: etapa pregătirilor preliminare, etapa testelor propriu-zise și etapa de analiză și prelucrare date experimentale. În acest subcapitol va fi tratată preponderent etapa pregătirilor preliminare.

### 2.1.1 Etapa pregătirilor preliminare

Prima fază este cea de proiectare, apoi achiziții de materiale, montaj și unele pregătiri, simulări pentru etapa de testare propriu-zisă.

Ca sursă de magneziu s-a utilizat o rolă de bandă de magneziu de lățime 4 mm și grosime 2.5 mm din care s-au decupat fragmente, în care s-au practicat două orificii, conform figurii 3:



**Figura 3** – Elementele principale ale probei de magneziu

Prin orificiile practicate s-a introdus un fir de kanthal de diametru 0.7 mm și lungime 90 mm așa cum este reprezentat în figura 4

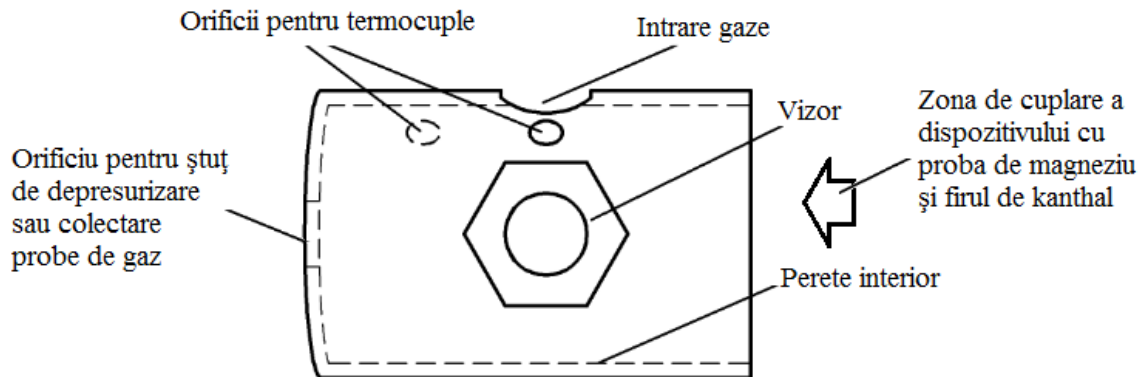


**Figura 4** – Proba de magneziu pregatita pentru test

Pentru utilajele reprezentative ale zonelor instalației experimentale s-a utilizat o bază de calcul pornind de la premiza că, prin reacția magneziului (10 mg) cu dioxidul de carbon, să se consume mai puțin de 10% din cantitatea de gaz reactant existentă la început în camera de reacție. Recipientul pentru prepararea amestecului gazos a fost dimensionat pentru a stoca amestec gazos pentru 5 teste consecutive. Camera de reacție, fiind utilajul principal din instalația de laborator, a fost prevăzută cu mai multe conexiuni. Pentru etapa de construcție a camerei de reacție s-au luat în considerare următoarele aspecte: necesitatea existenței unor racorduri pentru: alimentare cu gaz, conexiune la

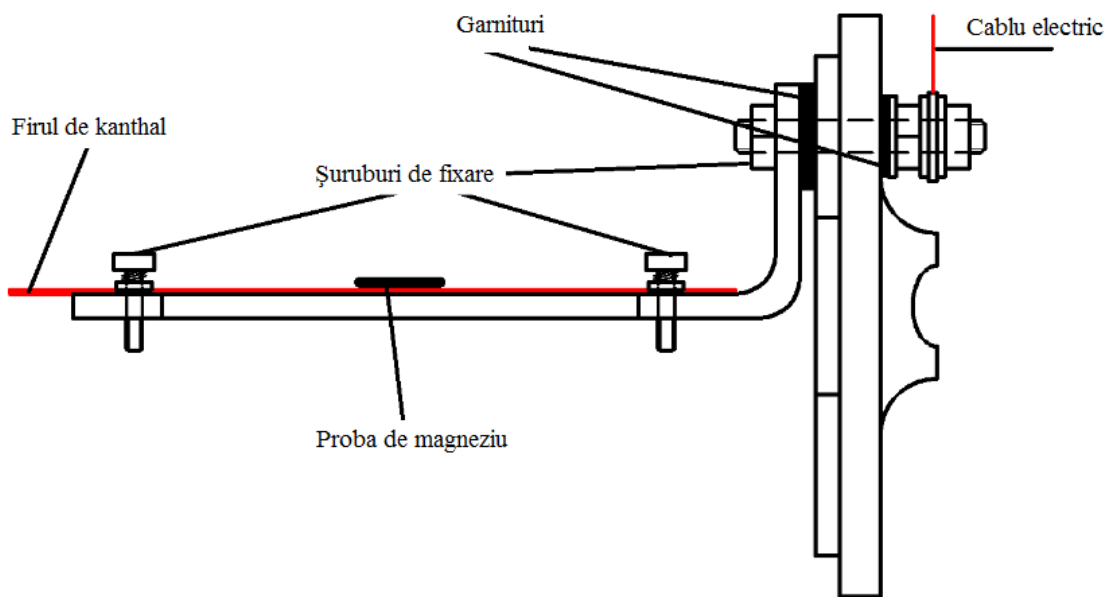


sistemul de vacuum (sistemul auxiliar 1), depresurizare, vizualizare zonă de reacție, alimentare electrică. Astfel camera de reacție a fost construită dintr-un segment de țevă de inox modificată după cum este reprezentat în desenul din fig.5



**Figura 5** – Schema camerei de reacție cu părțile componente

Pentru ca proba de magneziu inserată în firul de kanthal să fie disponibilă pentru testare a fost conceput un dispozitiv special format dintr-un capac în care s-au practicat două orificii cu filet pentru fixarea conexiunilor electrice la exterior, iar la interior două lamele metalice cu șuruburi pentru fixarea firului de kanthal cu proba de magneziu așa după cum este redat în figura 6:



**Figura 6** – Dispozitivul de susținere a probei de magneziu în camera de reacție

Recipientul pentru prepararea amestecului gazos a fost construit cu racorduri pentru alimentare cu azot, alimentare cu dioxid de carbon, racord de conexiune cu camera de reacție, racord de conexiune cu sistem de vacuum, record pentru depresurizare.

Etaple logice ale pregătirilor preliminare au fost: Conceperea schemei tehnologice a instalației, proiectarea utilajelor esențiale (camera de reacție și recipientul pentru prepararea

amestecului gazos), achiziții de materiale pentru construirea utilajelor, realizarea montajului (interconectarea zonelor și sistemelor conform schemei tehnologice), efectuarea de teste preliminare pentru alegerea rezistenței pentru încălzirea magneziului și a camerei de reacție și încheierea pregătirilor preliminare cu vacuumarea (eliminarea aerului) din zonele principale ale instalației.

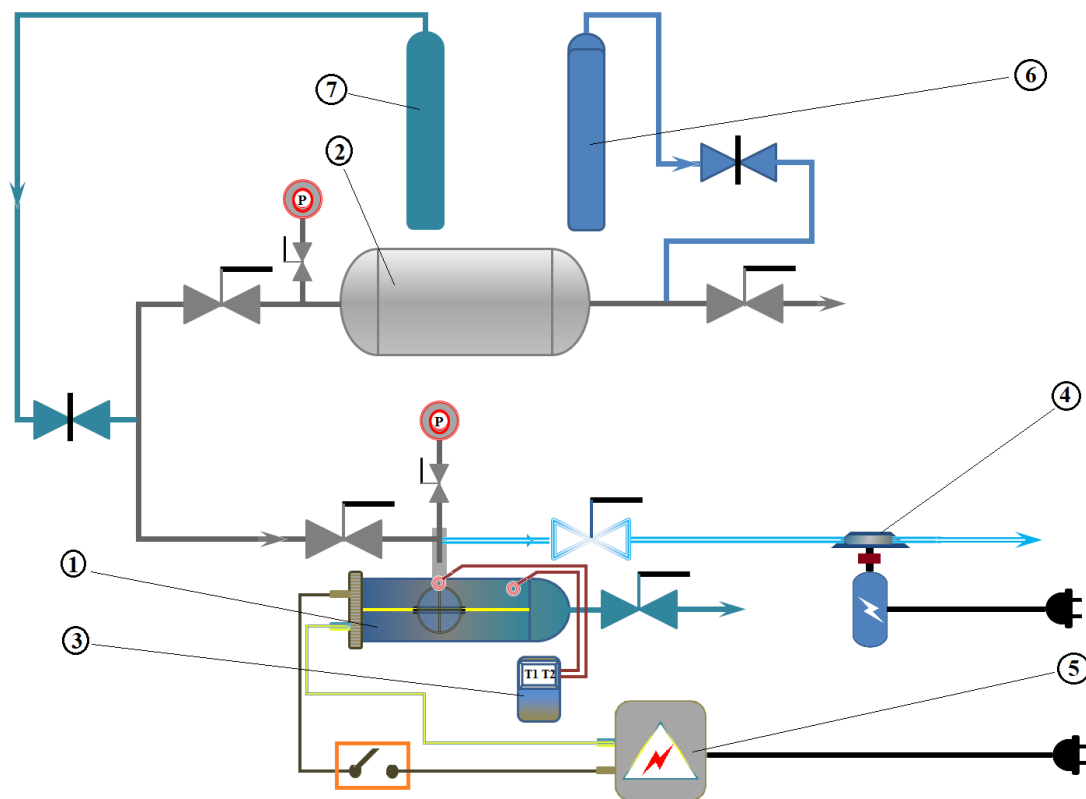
### **2.1.2 Detalii de execuție**

Conform schemei de interconexiuni, s-a realizat schema tehnologică a instalației de laborator (fig. 7). Pe baza schemei tehnologice s-a extras necesarul de materiale în vederea construirii practice a acesteia, având în vedere că fiecare conexiune trebuie să fie prevăzută cu posibilitatea închiderii și deschiderii fluxurilor de gaze cu ajutorul ventilelor, necesar a fi inserate pe tuburile de legătură dintre zonele instalației experimentale.

Utilajele principale ale instalației experimentale au fost prelucrate din țevă de oțel inoxidabil, de formă cilindrică. Motivele care au stat la baza alegerii au fost: ușurința prelucrării, asemănări constructive cu utilaje industriale (forma cilindrică fiind des utilizată) și disponibilitatea comercială relativ ușoară. După achiziționarea materialului brut din oțel inoxidabil s-a procedat la executarea constructivă a utilajelor cu respectarea specificațiilor de la subcapitolul 3.1.1. După construirea utilajelor principale ale instalației experimentale s-a realizat asamblarea acestora cu respectarea schemei din figura 3.

### **2.1.3 Proceduri preliminare**

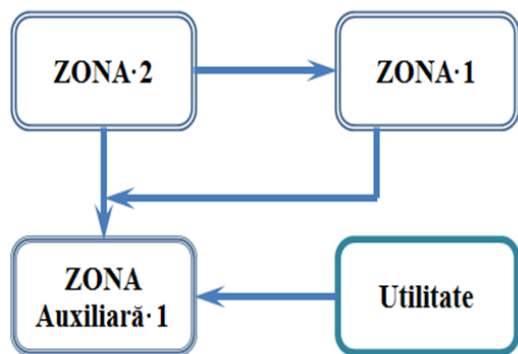
Înainte de punerea la dispoziție pentru efectuarea propriu-zisă a testelor cu instalația experimentală a fost necesară o serie de lucrări pentru eliminarea aerului (oxigenului) din utilaje și pentru alegerea rezistenței pentru încălzirea magneziului. Aceste lucrări au fost necesare, mai ales pentru recipientul de preparare a amestecului gazos, pentru a elimina orice posibilitate de influențare a reacțiilor prin prezența urmelor de oxigen, deoarece oxigenul reacționează aproape instantaneu cu magneziul și poate da erori la interpretarea rezultatelor. Rezistența electrică utilizată pentru teste a fost selectată astfel încât să rămână în funcțiune după finalizarea reacției, pentru a putea observa etapa de răcire de la maximul datorat reacției până la temperatura furnizată de rezistența electrică.



**Figura 7** – Schema tehnologică a instalației experimentale

**Legenda:** 1 – camera de reacție; 2 – recipientul pentru prepararea amestecului gazos; 3 – dispozitiv digital pentru monitorizarea măsurarea temperaturilor din camera de reacție; 4 – pompă de vacuum; 5 – unitate de conversie a curentului electric; 6 – sursa de azot; 7 – sursa de dioxid de carbon

### 2.1.3.1 Pregătirea utilajelor principale pentru teste



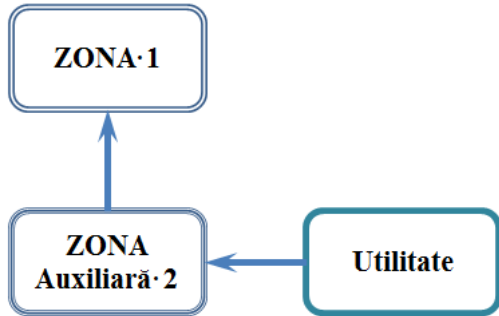
**Figura 8** – Reprezentarea schematică a pregătirii utilajelor

Această etapă a necesitat ca toate elementele reprezentate în fig.3 să fie disponibile ca montaj fizic la locul de desfășurare a experimentelor programate.

Această etapă a constat practic în eliminarea aerului din utilajele principale ale instalației experimentale în două etape:

- 1) cu ajutorul sistemului de vacuum reprezentat de o pompa cu inel de lichid cu acționare electrică și,
- 2) prin operațiuni de presurizare /depresurizare Schematic, folosind figura 2, etapa de eliminare a aerului cu ajutorul pompei de vacuum este ilustrată în fig. 4

### 2.1.3.2 Activarea sistemului electric



**Figura 9** – Reprezentarea sistematică a activării sistemului electric

Conform figurile 2 și 8 se poate considera că etapa eliminării aerului a reprezentat și o simulare parțială a modului de lucru pentru testări prin activarea sistemului auxiliar 1, cu specificația că în partea experimentală sistemul auxiliar 1 va antrena doar zona 1 pentru eliminarea aerului. După cum se va vedea, procedura de operare pentru desfășurarea experimentelor nu presupune funcționarea concomitentă a sistemelor auxiliare ci o funcționare consecutivă, sistemul auxiliar 1 este primul acționat, apoi urmează acționarea celui de-al doilea sistem

auxiliar, care va asigura funcționalitatea zonei principale 1 pentru desfășurarea testelor. În această fază preliminară în care se activează sistemul auxiliar 2 trebuie, din punct de vedere practic, să se atașeze un fir care să se încălzească la închiderea circuitului electric în interiorul camerei de reacție.

Sistemul auxiliar 2 este format din două părți: a) un convertor-redresor electric dotat cu ampermetru și borne pentru 7V și 9V curent continuu și b) circuitul electric de curent continuu de la bornele redresorului pentru camera de reacție prevăzută cu întrerupător și rezistență electrică. Cele două părți se cuplează succesiv, întâi se activează redresorul electric, apoi prin acționarea întrerupătorului de pe circuitul de curent continuu, se cuplează rezistența electrică și începe încălzirea camerei de reacție. Acționarea întrerupătorului pentru închiderea circuitului electric reprezintă punctul de start pentru testul avut în vedere.

Concomitent cu punerea în funcțiune a sistemului auxiliar 2 s-a luat în considerare și inserarea fragmentului de magneziu cu firul rezistiv în camera de reacție, pentru unele teste simulatorii efectuate în atmosferă de dioxid de carbon sau în atmosferă de azot.

Alegerea firului rezistiv s-a realizat având la dispoziție fire de Ni-Cr și fire de kanthal de diverse grosimi. Procedura de testare pentru alegerea firului potrivit a implicat în primă etapă efectuarea de teste fără introducerea magneziului

## 2.2 Modul de lucru

O parte din procedura operațională utilizată pentru desfășurarea unui test a fost sumar descrisă în paragraful anterior la pregătirile preliminare. Pentru evaluarea reacției magneziului cu amestecuri gazoase de dioxid de carbon și azot s-au efectuat două categorii de teste principale și o categorie de teste preliminare. Cele două categorii de teste principale sunt: a) teste pentru evaluarea efectului termic al reacției magneziului cu amestecul binar ales în acest scop și b) teste pentru evaluarea influenței reacției magneziului asupra concentrației gazelor. Modul de operare în desfășurarea experimentelor poate fi considerat ca o procedură generală cu particularități diferite în funcție de categoria de teste în discuție. Astfel se pot distinge trei etape principale ale procedurii experimentale: etapa de pregătiri, etapa de testare și etapa de prelucrare a datelor experimentale.

### **2.2.1 Etapa pregătirilor**

Această etapă procedurală pentru modul de lucru aferent desfășurării experimentelor programate pentru evaluarea posibilității utilizării magneziului la separarea gazelor industriale, cuprinde trei faze principale: pregătirea probei de magneziu, pregătirea amestecului gazos, pregătirea camerei de reacție.

Pregătirea magneziului se operează astfel: se secționează 10 mm dintr-o rolă de bandă de magneziu cu lățimea de 4 mm și grosimea de 2 mm. Se execută două orificii de  $\Phi 0.8$  mm la capetele segmentului secționat din rola mare de bandă de magneziu. Se trece un fir de kanthal  $\Phi 0.7$  mm prin cele două orificii practicate în segmentul de bandă de magneziu astfel încât aceasta să fie poziționată la final în mijlocul firului de kanthal. Se execută cântăriri ale firului de kanthal înainte și după inserarea magneziului, diferența dintre cele două cântăriri va reprezenta masa magneziului utilizat ca probă în testul avut în vedere.

Pregătirea amestecului gazos se efectuează după operația de eliminare a aerului, descrisă la paragraful 3.1.3.1. În cadrul desfășurării experimentelor s-a luat în considerare gazul rămas în rezervorul de preparare la presiune atmosferică după manevrele de presurizare/depresurizare efectuate în etapa de pregătire preliminară sau rămas după o serie de teste, pentru calculul și prepararea amestecului gazos destinat unei serii de teste. După calcularea, pe baza legii Dalton, a presiunilor parțiale ale dioxidului de carbon și azotului se presurizează recipientul de preparare cu presiunile corespunzătoare având în vedere gazul din rezervor aflat inițial la presiune atmosferică. Presiunea totală finală trebuie să asigure și operațiunile de presurizare/depresurizare ale camerei de reacție.

Pregătirea camerei de reacție se face într-un mod similar celui descris la paragraful 3.1.3.1, deoarece după fiecare test este necesară deschiderea camerei de reacție pentru extragerea firului de kanthal cu reziduurile rămase după test (MgO în principal), astfel că operațiunea de eliminare a aerului cu pompa de vacuum trebuie repetată la fiecare test, iar operațiunile de presurizare/depresurizare s-au efectuat cu amestec gazos preparat pentru test. În stabilirea presiunii totale a amestecului gazos din rezervor pentru teste s-a avut în vedere ca aceasta să asigure suficient gaz pentru presurizarea de trei ori a camerei de reacție la 1 bar presiune citită la manometrul montat în acest scop, plus presurizarea pentru test. Odată stabilite aceste aspecte, se poate monta firul de kanthal cu proba de magneziu în camera de reacție, după care se închide și se etanșează capacul special prevăzut cu conexiunile electrice pentru activarea firului de kanthal. Astfel camera de reacție este pregătită pentru etapele de eliminare a aerului și presurizare cu amestec gazos de analizat.

### **2.2.2 Etapa de testare**

Testarea sau derularea experimentului propriu-zis începe cu închiderea circuitului electric cu firul rezistiv pentru încălzirea magneziului și a camerei de reacție. Până la acest moment este necesară o fază de tranzit de la etapa pregătirilor, care să includă verificarea vizuală a stării echipamentelor

pregătite pentru test în conformitate cu specificațiile de operare a etapelor preliminară testării, inspectarea și cuplarea la rețea a convertor-redresorului, cuplarea la bornele de 7V sau 9V după caz a circuitului pentru încălzirea camerei de reacție. În paralel se pregătește dispozitivul digital pentru monitorizarea temperaturii și dispozitivul de înregistrare video. Dacă toate elementele specificate pentru pregătirea utilajelor, traseelor, zonelor și sistemelor auxiliare sunt îndeplinite se poate trece la testarea propriu-zisă prin pornirea înregistrării video. Dispozitivul pentru înregistrarea video a fost poziționat în așa fel încât să se poată observa atât evenimentele din interiorul camerei de reacție cât și indicarea dispozitivului de monitorizare a temperaturii. La 5 secunde după pornirea înregistrării video se închide circuitul electric pentru activarea firului rezistiv și se urmăresc prin înregistrare evenimentele care au loc în camera de reacție. După evenimentul aprinderii și arderii magneziului, firul de kanthal va rămâne cuplat până când temperatura va începe să crească după scăderea efectului termic al reacției până la echilibrul cu efectul termic al rezistenței. Creșterea de temperatură în acest caz este datorată efectului termic al rezistenței electrice. Când se observă acest eveniment, se deschide circuitul electric cu firul de kanthal prin acționarea comutatorului pe poziția OFF, iar înregistrarea video continuă până la scăderea temperaturii T1 sub 100°C. Momentul opririi înregistrării video este arbitrar ales ținând cont în principal de detaliul specificat, însă se poate închide mai devreme sau mai târziu în funcție de durata înregistrată după oprirea încălzirii electrice. Astfel dacă temperatura nu a ajuns la 100°C, dar timpul de înregistrare alocat acestei etape de răcire este mai mare de un minut, se poate lua decizia opririi înregistrării chiar dacă temperatura nu a ajuns la 100°C și invers, dacă temperatura a ajuns la 100°C, dar durata înregistrării e mai mică de 1 minut, atunci decizia de a opri înregistrarea trebuie luată astfel încât să fie minim un minut de înregistrare din momentul decuplării electrice chiar dacă temperatura a scăzut sub 100°C. Închiderea înregistrării video este momentul final al testului. După încheierea testului camera de reacție se depresurizează, se deschide capacul cu firul de kanthal și proba de magneziu. Se inspectează starea interiorului camerei de reacție și a probei de kanthal, apoi se procedează la curățarea zonelor care au depuneri, se scoate firul de kanthal. Camera de reacție curățată va fi astfel disponibilă pentru noi teste.

### **2.2.3 Modul de operare la testarea concentrațiilor fazei gazoase**

Modul de lucru descris anterior este valabil pentru evaluarea efectului termic al reacției magneziului cu amestecuri binare dioxid de carbon – azot. În cazul evaluării influenței reacției asupra concentrației amestecului gazos procedurile experimentale coincid în mod majoritar cu descrierea anterioară. Această categorie de experimente conține suplimentar operațiuni pentru analizarea concentrației gazului înainte și după reacție.

Analizarea concentrației gazului utilizat ca atmosferă de combustie pentru magneziu s-a realizat prin metoda seriei etalon. În acest scop s-a preparat o soluție saturată de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  din care s-a adăugat într-un vas barbotor un volum de 100 ml, s-a procedat apoi la cântărirea vasului barbotor cu soluția introdusă și notarea masei  $m_1$ . Paralel s-a extras un anumit volum de dioxid de carbon și s-a trecut prin vasul barbotor cu soluția de hidroxid de bariu, după care s-a cântărit paharul barbotor și s-a notat masa aflată  $m_2$ . Diferența de masă  $m_2 - m_1$  reprezintă cantitatea de dioxid de carbon absorbită de soluție corespunzătoare volumului de dioxid de carbon extras. S-au efectuat mai multe determinări

pentru diferite volume de dioxid de carbon și s-a reprezentat grafic dependența dintre cei doi parametri volumul de dioxid de carbon barbotat în funcție de masa de dioxid de carbon absorbit de cei 100 ml soluție de hidroxid de bariu.

Modul de operare la elaborarea curbei de dependență dintre volumul de dioxid de carbon barbotat și masa de dioxid de carbon absorbit de soluția barbotoare a fost similar celui din cadrul testelor, cu particularitatea că masa de dioxid de carbon absorbită de cei 100 ml soluție de hidroxid de bariu este utilizată pentru a afla volumul corespunzător de dioxid de carbon barbotat. Volumele de dioxid de carbon barbotat aflate din curba de dependență aflată anterior corespund unei concentrații a acestui gaz în amestecul utilizat ca atmosferă de reacție, iar diferența dintre valorile acestui parametru înainte și după reacție reprezintă variația concentrației amestecului binar dioxid de carbon - azot în urma reacției cu magneziul. Volumul de gaz extras din camera de reacție atât înainte cât și după reacție a fost de 100 ml.

## **Capitolul III**

### **Datele Experimentale**

#### **3.1 Desfășurarea Testelor pentru studiul efectului termic**

##### **3.1.1 Seria 1 de teste**

În această categorie intră testele efectuate cu realizarea compoziției direct în camera de reacție, fără utilizarea rezervorului de preparare și s-au desfășurat astfel:

##### **Testul 1**

S-a cântărit 18.5 mg specimen Mg de lungime 10.2 mm dintr-o rolă de bandă de Mg disponibilă în laboratorul de cercetare.

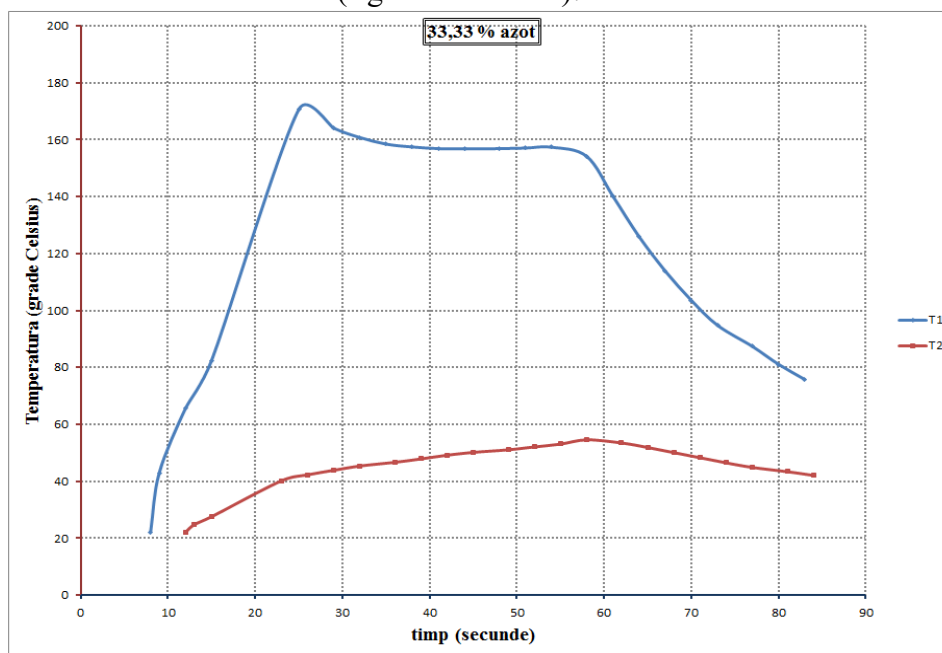
S-a pregătit camera de testare prin vacuumare la 500 Pa urmată de presurizare cu CO<sub>2</sub> la 0,2 MPa, apoi depresurizare la presiunea mediului (0.1 MPa), conform specificațiilor de la paragraful 3.3.1

S-a presurizat cu CO<sub>2</sub> la 0.22 MPa pentru test, apoi cu azot până la 0.33 MPa, calculul compoziției atmosferei de reacție pentru test a fost efectuat în softul MathCAD, extrasul în fig. 10

$$\begin{aligned}
 P &:= 0.33\text{MPa} \quad \text{---> Presiunea totala} \\
 p_{\text{CO}_2} &:= 0.22\text{MPa} \quad \text{---> Presiunea dioxidului de carbon} \\
 p_{\text{N}_2} &:= P - p_{\text{CO}_2} \\
 p_{\text{N}_2} &= 0.11\text{MPa} \quad \text{---> Presiunea azotului} \\
 C_{\text{CO}_2} &:= \frac{p_{\text{CO}_2}}{P} \\
 C_{\text{CO}_2} &= 66.67\% \quad \text{---> Concentratia dioxidului de carbon} \\
 C_{\text{N}_2} &:= \frac{p_{\text{N}_2}}{P} \\
 C_{\text{N}_2} &= 33.33\% \quad \text{---> Concentratia azotului}
 \end{aligned}$$

**Figura 10** – Calculul compoziției teoretice via MathCAD

Graficul variațiilor de temperatură pe parcursul testului a fost prelucrat pentru a elimina palierele de temperatură datorate instrumentului de măsură, reprezentând doar variațiile de temperatură și momentele aferente acestora. (figura următoare):



**Figura 11** – Graficul prelucrat al datelor experimentale pentru testul 1, seria 1

Concluzia acestui test este timpul de aprindere pentru magneziu 15 secunde și timpul de ardere 3 secunde la o concentrație de 33.33% azot a atmosferei de reacție, presiune totală de 0.33 MPa și 18.5 mg Mg.

## Testul 2



S-a cântărit 15.8 mg specimen Mg de lungime 9.4 mm dintr-o rolă de bandă de Mg disponibilă în laboratorul de cercetare.

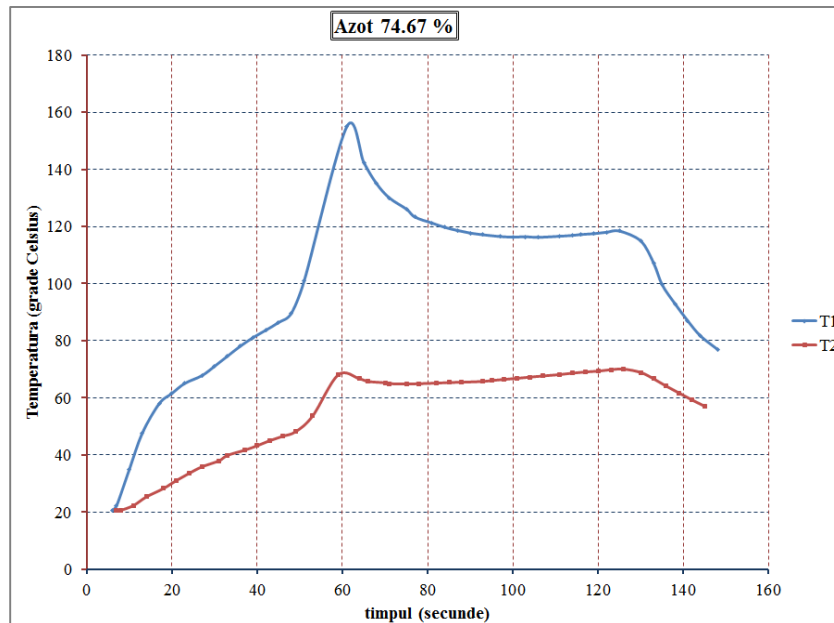
S-a pregătit camera de testare prin vacuumare la 500 Pa urmată de presurizare cu N<sub>2</sub> la 0,2 MPa, apoi depresurizare la presiunea mediului (0.1 MPa), conform specificațiilor de la paragraful 3.3.1

S-a presurizat cu N<sub>2</sub> la 0.28 MPa pentru test, apoi cu azot până la 0.375 MPa, calculul compoziției atmosferei de reacție pentru test a fost efectuat în softul MathCAD, extrasul în fig. 13

$$\begin{aligned}
 P &:= 0.375\text{MPa} \longrightarrow \text{Presiunea totala} \\
 p_{\text{N2}} &:= 0.28\text{MPa} \longrightarrow \text{Presiunea azotului} \\
 p_{\text{CO2}} &:= P - p_{\text{N2}} \longrightarrow \text{Presiunea dioxidului de carbon} \\
 p_{\text{N2}} &= 0.28\text{MPa} \\
 C_{\text{co2}} &:= \frac{p_{\text{CO2}}}{P} \\
 C_{\text{co2}} &= 25.33\% \longrightarrow \text{Concentratia dioxidului de carbon} \\
 C_{\text{N2}} &:= \frac{p_{\text{N2}}}{P} \\
 C_{\text{N2}} &= 74.67\% \longrightarrow \text{Concentratia azotului}
 \end{aligned}$$

**Figura 12** – Calculul compoziției teoretice pentru testul 2 seria 1

Reprezentarea grafică a datelor experimentale din tabelul prezentat este redată în figurile următoare:



**Figura 13** – Graficul prelucrat al datelor experimentale pentru testul 2, seria 1

Concluziile testului 2: timpul de aprindere 50 secunde, timpul de ardere 7 secunde

Ca un rezumat al datelor experimentale expuse, tabelul următor include principalii parametri de interes referitori la probele de magneziu care s-au utilizat în test raportați la concentrațiile atmosferei de reacție utilizate la testele prezentate anterior.

**Tabelul 1** – Tabelul de sinteză al parametrilor esențiali pentru testele efectuate în cadrul seriei 1 cu compoziția gazului realizată direct în camera de reacție

Concentrația(%vol.N <sub>2</sub> )	33.33	74.67
Marimea		
Masa (mg)	18.5	15.8
Presiunea (MPa absolut)	0.33	0.375
Timp aprindere (secunde)	15	51
Timp ardere (secunde)	3	7
T1 maxim (°C)	170.7	154.9
Saltul T1 maxim (°C)·)	90.2	54

·)Saltul T1 maxim reprezintă creșterea maximă a temperaturii T1 înregistrată la o secundă, de exemplu pentru testul la 33.33% azot concentrație gaz, la momentul 25 secunde s-a înregistrat 170.7°C (temperatura maximă), iar cu o secundă (la momentul 24 secunde) în urmă dispozitivul de măsurare indica 82.5°C, deci saltul de temperatură a fost de 90.2°C, practic cel mai mare din acest test, vizibil și pe graficul de variație.

### 3.1.2 Seria 2 de teste

În această categorie intră testele efectuate cu realizarea compoziției în recipientul de preparare prin descreșterea concentrației de azot de la un test la celălalt.

Ca un rezumat al datelor experimentale, tabelul următor include principalii parametri de interes referitori la probele de magneziu care s-au utilizat în test raportați la concentrațiile atmosferei de reacție utilizate la testele efectuate în cadrul acestei serii.

**Tabelul 2** – Tabelul de sinteză al parametrilor esențiali pentru testele efectuate în cadrul seriei 2 cu compoziția gazului realizată prin scăderea concentrației de azot

%N <sub>2</sub> vol	81.5	72.54	65.28		52.23	23.5	47	28.2
Mărimea								
Masa (mg)	16.9	18.1	17.2	15.2	12.8	13.4	14.2	12.9
Presiunea (MPa)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Timp aprindere (s)	49	55	88	16	18	139	20	102
Timp ardere (s)	7	7	5	6	4	4	3	4
T1 maxim (°C)	141.4	135	327	108.9	150	193.8	163	238

%N <sub>2</sub> vol	81.5	72.54	65.28		52.23	23.5	47	28.2
Mărimea								
Saltul T1 maxim (°C)	17.9	38.2	46	60.5	46.4	32.1	82	94.9

### 3.1.3 Seria 3

În această categorie intră testele efectuate cu realizarea compoziției în recipientul de preparare prin creșterea concentrației de azot de la un test la celălalt.

Rezumatul datelor experimentale este expuse în tabelul următor și include principalii parametri de interes referitori la probele de magneziu care s-au utilizat în test raportați la concentrațiile atmosferei de reacție utilizate la testele efectuate în cadrul acestei serii.

**Tabelul 3** – Tabelul de sinteză al parametrilor esențiali pentru testele efectuate în cadrul seriei 3 cu compoziția gazului realizată prin creșterea concentrației de azot

%N <sub>2</sub> vol	19.89	23.93	31.25	43.87	51.43	60.86	68.69
Mărimea							
Masa (mg)	12.4	13.6	11.7	12.3	11.8	12.6	14.2
Presiunea (MPa)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Timp aprindere (s)	203	35	143	25	55	65	220
Timp ardere (s)	1	3	2	3	6	3	3
T1 maxim (°C)	221	294	242	161.1	197	214	179.3
Saltul T1 maxim (°C)	87.4	136.1	93	73	62.1	86.9	25.1

### 3.1.4 Seria 4 de teste

Condițiile pentru această serie sunt:

- La presiune de 0.2 MPa în camera de reacție
- Cu cantitate mai mare de magneziu

Modul de lucru pentru testele efectuate, colectarea datelor și calculele aferente s-au desfășurat în mod similar seriilor de teste prezentate anterior. Pentru reducerea volumului de date, principalii parametri substanțial descriptivi pentru studiul efectului termic raportat la concentrațiile atmosferei de testare, au fost incluși în tabelul următor:

**Tabelul 4** – Tabelul de sinteză al parametrilor esențiali pentru testele efectuate în cadrul seriei la presiune de 0.2 MPa în camera de reacție

Proba	1	2	3	4	5	6	7
Marime							
Masa	11.9	11.9	11.8	12.2	11.8	12.4	11.8

Proba Marime	1	2	3	4	5	6	7
Presiunea	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Concentratia (% vol.N <sub>2</sub> )	22.2	45.45	33.33	55.56	50	63.1	77.86
Timp aprindere	183	19	128	25	33	103	40
Timp ardere	3	4	4	3	2	3	7
T1 maxim	193.7	115.9	273	137.7	179.5	307	295
Saltul T1 maxim	88.7	40.6	119.5	81.9	61.5	138.2	135.8

Efectuarea testelor cu cantități mai mari de magneziu au necesitat anumite modificări în pregătirea și derularea testelor astfel:

- magneziul selecționat pentru testare a fost sub forma a 3 segmente de aproximativ 10 mm sau 2 de 15 mm, extrase din rola cu bandă de magneziu avută la dispoziție pentru seriile experimentale
- sursa de electricitate pentru test a fost setată la 9V

În tabelul următor s-au sintetizat, similar seriilor precedente, parametrii principali pentru evaluarea comportamentului magneziului în atmosferă de dioxid de carbon și azot de concentrație specificată. Energia activantă a procesului a fost de natură termoelectrică de la un fir de kanthal cuplat la 9 V, valoarea curentului în timpul desfășurării unui test a fost de 14 A.

**Tabelul 5** - Tabelul de sinteză al parametrilor esențiali pentru testele efectuate în cadrul seriei 4 cu cantitate mai mare de magneziu

Proba Marime	1	2. <sup>1)</sup>	3	4	5	6. <sup>1)</sup>	7	8. <sup>1)</sup>
Masa	43.6	40.2	39.8	42.1	41.4	40.6	42.3	41.6
Presiunea	0.2	0.2	0.48	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Concentratia (% vol.N <sub>2</sub> )	58.26		67.4	69.2	78.44		83.23	
Timp aprindere	19	24	18	65	20	73	19	52
Timp ardere	10	10	5	4	8	13	16	10
T1 maxim	447	279	92.2	132.8	124.2	144.4	144.3	181.8
Saltul T1 maxim	249.2	128	47.3	24.5	54.9	18.6	30.2	32.1

Cu <sup>1)</sup> s-au însemnat probele la care s-a utilizat două segmente de bandă de magneziu de lungime 15 mm, în loc de trei segmente de 10 mm, cum s-a procedat la celelalte teste din tabelul prezentat.

În partea a II-a a anexei I se află graficele de variație a temperaturilor pentru seria 4 cu cantitate mai mare de magneziu, rezultate din datele experimentale realizate, colectate și prelucrate în modul descris în cadrul seriilor experimentale 1, 2 și 3

După cum se poate observa, după fiecare set de date experimentale aferent unei serii de teste, am introdus un tabel de sinteză a datelor experimentale, care include principalii parametri utili pentru investigațiile analitice ulterioare asupra proceselor desfășurate în seriile experimentale prezentate. În tabele de sinteză parametrii sunt de trei categorii:

a) parametrii care caracterizează majoritar condițiile inițiale ale testului aferent, în speță masa de magneziu utilizată, concentrația amestecului gazos utilizat și presiunea de lucru;

b) parametrii care caracterizează procesul de combustie și sunt timpul de aprindere și timpul de ardere definiți ca intervalul de timp de la începutul testului până la momentul declanșării procesului de ardere (pentru timpul de aprindere) și durata procesului de ardere cronometrată din momentul aprinderii până la dispariția efectului luminos echivalent cu stingerea sau finalul combustiei (pentru timpul de ardere);

c) parametrii termici, evaluatori a efectului termic, care au fost temperatura maximă înregistrată în experiment și saltul maxim de temperatură la o secundă, parametrii termici s-au extras din evoluția temperaturii  $T_1$

## 3.2 Desfășurarea testelor pentru evaluări analitice

### 3.2.1 Seria Etalon

Amestecul gazos utilizat pentru reacția cu magneziul a fost format din dioxid de carbon și azot în proporții variabile. Din experimentele efectuate pentru studiul efectului termic coroborate cu rezultatele similare prezentate în studiul de literatură se poate concluziona că gazul mai reactant din amestecul binar este dioxidul de carbon. Dioxidul de carbon, fiind mai reactiv decât azotul, este mai ușor de analizat concentrația. Substanțele care reacționează cu dioxidul de carbon la o viteză foarte mare sunt bazele alcaline și alcalino-pământoase. Din această categorie am ales pentru analizarea compoziției amestecurilor binare de dioxid de carbon-azot hidroxidul de bariu  $Ba(OH)_2$ . S-a preparat un litru de soluție  $Ba(OH)_2$  de concentrație 20g/l prin dizolvarea în patru etape a câte 5 g  $Ba(OH)_2$  în 250 ml apă distilată.

Analiza cantitativă presupune barbotarea unei faze gazoase cu conținut de dioxid de carbon printr-o soluție de hidroxid de bariu, ca parte centrală esențială. Aplicarea acestei operații la experimentele avute în vedere cuprinde cinci etape:

- Prepararea soluției de hidroxid de bariu
- Colectarea probei de gaz
- Cântărirea barbotorului cu volum stabilit de soluție de hidroxid de bariu
- Barbotarea probei de gaz prin volumul de soluție cântărit
- Cântărirea barbotorului după finalizarea trecerii volumului de gaz prin volumul de soluție.

Utilizarea acestor etape la determinarea concentrației unei faze gazoase cu conținut de dioxid de carbon necesită aflarea unui grafic de dependență dintre concentrația dioxidului de carbon din faza gazoasă și variația de masă a barbotorului. În acest scop s-a procedat la colectarea și analizarea unor probe de gaz de concentrație volumetrică cunoscută prin folosirea unui recipient de colectare a gazelor gradat volumetric (o seringă cu volumul de 100 ml). Sursele de gaze au fost recipiente cilindrici metalici în care se comercializează astfel de gaze, iar pentru colectarea lor cu seringă s-au adaptat părți din instalația experimentală în așa fel încât, datorită presiunii gazului seringă să se umple cu gaz până la volumul dorit.

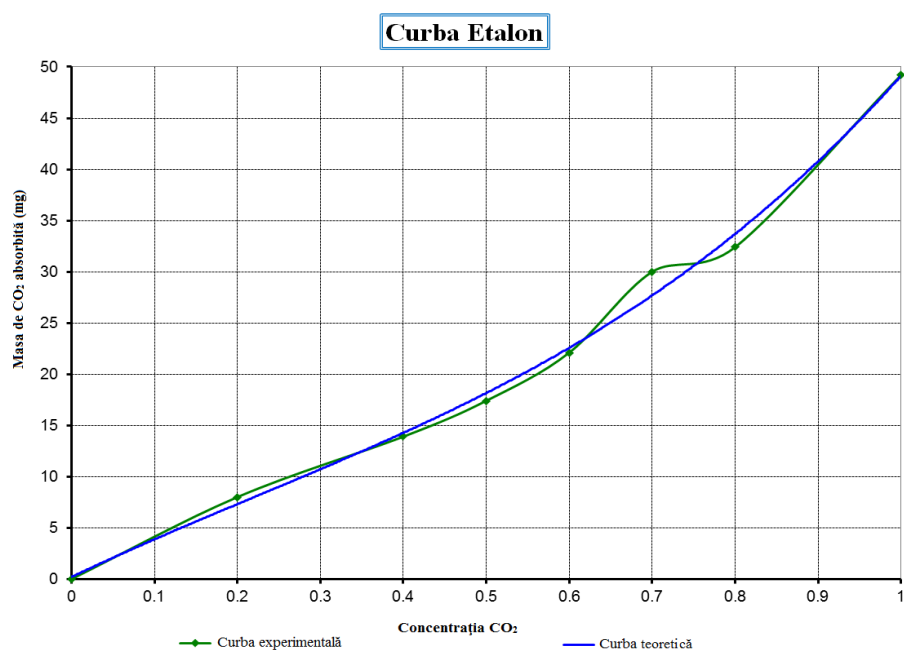
În ceea ce privește barbotorul acesta este un flacon din sticlă de formă conică și gradat, prevăzut la partea superioară cu un dop din sticlă cu un tub central la capătul căruia s-a atașat un mic furtun subțire și cu orificii practicate pentru facilitarea contactului între faza gazoasă și soluție.

Pentru aflarea curbei de dependență a variației de masă a barbotorului de concentrația în dioxid de carbon a gazului trecut prin soluție s-au colectat 8 probe de gaz de concentrații diferite, care au fost trecute prin soluția din barbotor. De fiecare dată s-a folosit același volum de soluție cu aceeași concentrație. Soluția de hidroxid de bariu s-a preparat într-un volum mai mare (1 l) din care s-a extras succesiv câte 75 ml care s-a introdus în barbotor pentru absorbția dioxidului de carbon din probele de gaz.

Datele obținute au fost cele din tabelul 25, iar curba de dependență în fig. 56

**Tabelul 6** – Dependența concentrației CO<sub>2</sub> de variația de masă a soluției de Ba(OH)<sub>2</sub>

Concentrația CO <sub>2</sub>	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1
Variația de masă (mg)	0	8	13,9	17,4	22,1	30	32,4	49,2



**Figura 14** – Graficul de dependență a absorbției dioxidului de carbon într-o soluție de hidroxid de bariu

### 3.3.2 Seria Experimentală

Totalitatea operațiilor efectuate în acest scop pot fi grupate în pregătirea probei de magneziu și pregătirea recipientului de reacție. În cazul pregătirii magneziului s-a procedat la secționarea a câte două fragmente dintr-o rolă de bandă de magneziu cu lungime de aproximativ 15 mm. La capetele fragmentelor secționate s-au practicat orificii de așa natură încât firul de kantal cu diametrul de 0.7 mm să poată trece, iar fragmentele de magneziu să fie suprapuse și poziționate la mijlocul firului de kantal, de lungime aproximativ 90 mm. S-a cântărit la balanța analitică firul de kantal înainte și după introducerea fragmentelor de magneziu, astfel aflându-se masa de magneziu supusă analizei, apoi s-

a introdus în recipientul de reacție prin cuplare în capacul special construit în acest scop și care asigură conectarea electrică a firului de kantal. După această operațiune se pregătește recipientul de reacție (citare articol) prin vacuumare cu ajutorul unei pompe de vid, după care se efectuează una sau două manevre de presurizare și depresurizare pentru eliminarea cât mai minuțioasă a urmelor de oxigen din recipient. Presurizarea pentru experiment se face cu ambele gaze, urmărind o concentrație aproximativă conform legii Dalton. Presiunea de lucru la experiment s-a stabilit la 0.2 MPa presiune absolută (p.a.) La reglarea compoziției aproximative a amestecului gazos, dacă presiunea din vasul de reacție depășește 0.2 MPa p.a., aducerea la presiunea de 0.2 MPa p.a. s-a efectuat prin depresurizare. S-a ales presiunea de 0.2 MPa p.a. pentru a asigura cantitatea de gaz pentru analize, de așa fel încât presiunea din vas să fie suficientă pentru a putea colecta proba finală.

După ce recipientul de reacție s-a presurizat la 2 bari p.a. cu amestecul de gaze de analizat se colectează o probă de gaz (inițială) cu o seringă de capacitate 100 ml printr-un racord adaptat pentru introducerea vârfului seringii. După umplerea cu gaz a seringii vârful s-a acoperit cu un capac pentru proba a asigura etanșarea gazului din interior, iar presiunea din vasul de reacție a devenit 0.175 MPa presiune de testare.

Experimentul începe când se închide circuitul electric ce include firul de kantal, iar această etapă se activează după colectarea probei de gaz pentru analiză. La finalizarea reacției s-a așteptat ca temperatura să scadă până sub 50°C și s-a colectat proba finală de gaz în aceeași manieră ca în cazul primei probe.

Analizarea probelor colectate se face într-un mod similar celui în care s-a stabilit curba de dependență, respectând următoarea succesiune a operațiilor: adăugare soluție în flacon, cântărire flacon ( $m_1$ ), barbotare probă de gaz, cântărire flacon ( $m_2$ ), golire conținut flacon, spălare flacon și barbotor cu apă distilată. Variația de masă  $\Delta m = m_2 - m_1$ , corespunde unei valori a concentrației dioxidului de carbon pe curba de dependență din fig.14

Datele experimentale s-au colectat inițial în forma tabelului 7, apoi din graficul fig.14 s-a realizat tabelul 8 cu datele finale:

**Tabelul 7** – Măsurătorile pentru concentrația atmosferei de reacție

Nr.test	masa Mg (mg)	Gaz inițial (mg gaz absorbit)	Gaz final (mg gaz absorbit)
1	45,6	18,1	17,3
2	46,6	28,8	22,8
3	46,3	5,3	1,3
4	46,3	26,4	24,9
5	44,5	36,1	35,1
6	43,6	14,5	11,9
7	43,2	29,1	22,5
8	45,8	20,2	12,8
9	44,2	19	14,8
10	44,6	5,3	0,8
11	41,2	13,5	12,8
12	43,3	7,2	1,7
13	44,5	14	2,8
14	44,4	14,8	6,1

**Tabelul 8** – Concentrațiile calculate ale atmosferei de reacție

Nr.test	masa Mg (mg)	Concentrația inițială %vol.	Concentrația finală %vol.	Variația concentrației %
1	45,6	49,9	47,9	2
2	46,6	72	60,5	11,5
3	46,3	14,3	2,9	11,4
4	46,3	67,64	64,76	2,88
5	44,5	83,6	82,13	1,47
6	43,6	40,63	33,41	7,22
7·	43,2	72,52	59,86	12,66
8·	45,8	54,81	35,95	18,86
9·	44,2	52,02	41,43	10,57
10·	44,6	14,12	1,58	12,54
11·	41,2	37,9	35,96	1,94
12·	43,3	19,68	3,99	15,69
13·	44,5	39,3	7,01	32,29
14·	44,4	41,43	16,47	24,98

Pentru testele marcate cu · s-a colectat reziduul solid rămas după experiment pentru a fi supus analizei spectroscopice SEM în vederea evaluării compoziției masice.

Echivalența testelor și probelor aferente este următoarea:

**Tabelul 9** – Echivalența număr test – număr probă

Număr test	Număr probă
7	1
8	2
9	3
10	4
11	5
12	6
13	7
14	8

Pentru fiecare probă s-au făcut trei determinări, rezultatele sunt prezentate în tabelul următor, cu specificația că procente prezentate sunt masice.

**Tabelul 10** – Datele analitice din raportul de microanaliză pentru probele de magneziu după combustie

Proba	Analiza	%C	%N	%O	%Mg	%Cr	%Fe
1	a	7.86	1.29	35.97	54.75	0.12	0
	b	16.58	1.2	32.58	49.47	0.17	0
	c	30.93	1.57	28.69	38.52	0.29	0
2	a	12.44	1.33	33.54	52.69	0	0



Proba	Analiza	%C	%N	%O	%Mg	%Cr	%Fe
	b	28.15	1.82	29.18	40.48	0.37	0
	c	22.65	1.45	33.32	42.52	0.06	0
3	a	28.66	2.31	27.32	41.44	0.2	0.06
	b	26.9	1.08	25.42	45.74	0.68	0.19
	c	15.22	1.72	34.75	48.2	0.11	0
4	a	19.78	1.2	25.4	53.36	0.26	0
	b	37.68	1.93	21.43	38.47	0.43	0.06
	c	16.56	1.91	30.21	51.06	0.26	0
5	a	26.56	1.89	33.82	37.55	0.18	0
	b	31.78	1.86	34.24	31.95	0.17	0
	c	23.11	1.32	31.46	43.88	0.23	0
6	a	25.51	2.43	30.94	40.82	0.23	0.07
	b	25.77	1.62	31.04	41.41	0.15	0
	c	16.02	1.68	33.52	48.58	0.2	0
7	a	31	3.13	30.05	35.23	0.45	0.14
	b	19.2	1.56	34.32	44.79	0.13	0
	c	24.24	1.5	29.39	44.48	0.4	0
8	a	9.8	1.81	31.15	57.05	0.19	0
	b	10.57	1.85	16.06	71.08	0.44	0
	c	12.41	1.02	16.71	69.65	0.21	0

## Capitolul IV

### Interpretarea Rezultatelor Experimentale

#### 4.1 Interpretarea Parametrilor Combustiei

Parametrii care caracterizează combustia, evidențiați în etapele experimentale, sunt timpul de aprindere și timpul de ardere.

Din datele experimentale descrise în cadrul capitolului IV, studiind graficele de variație a temperaturii în timp, se pot observa anumite salturi, care reprezintă amprenta grafică a combustiei. Procesul de combustie are loc cu degajare substanțială de căldură într-un timp relativ scurt, deci saltul termic maxim reprezintă expresia măsurată a aprinderii magneziului în amestecul binar dioxid de carbon-azot. Timpul de aprindere este, cu aproximație, timpul la care se observă acest salt termic maxim pe graficul de variație a temperaturii în timp. Timpul de aprindere specificat la prezentarea datelor experimentale a fost extras din înregistrarea video a experimentului în cauză. După fiecare serie experimentală s-a inserat un tabel de sinteză a parametrilor importanți, unde au fost înregistrați ca parametri caracteristici combustiei timpul de ardere și timpul de aprindere. Timpul de aprindere a fost expus ca fiind momentul saltului termic pe graficul temperaturii sau momentul la care se observă aprinderea pe înregistrarea video a experimentului.

Timpul de ardere reprezintă timpul cât se observă efectul luminos al arderii pe înregistrarea video sau timpul de la care se înregistrează o scădere a temperaturii pe graficul de variație în timp, chiar dacă sursa electrică de încălzire este cuplată.

Acești parametri caracteristici pentru procesele de combustie în general prezintă unele variații în raport cu compoziția atmosferei de combustie utilizate în experimente. Din studiul de literatură prezentat în primul capitol se poate asimila că reacția de combustie are loc în principal între magneziu și dioxid de carbon sau, altfel spus, magneziul arde în dioxid de carbon. Deci, din punct de vedere teoretic, azotul va acționa ca un agent de diluție a gazului combustibil  $\text{CO}_2$  și combustia va decurge într-un mod asemănător cu datele din literatură [14]. Din punct de vedere practic, rezultatele experimentale pentru fenomenele de combustie pot fi analizate într-un mod mai facil în figurile cu graficele timpilor de aprindere și de ardere în funcție de concentrația atmosferei de reacție (mai sus).

Se poate observa că la concentrații mici ale azotului magneziul se aprinde mai greu (timpul de aprindere mare), însă odată aprins arde foarte repede (timp de ardere relativ mic – maxim 3; 4 secunde) și degajă o cantitate mare de căldură (saltul termic printre cele mai mari valori). La concentrații mari ale azotului timpul de aprindere tinde spre valori apropiate de 1 minut, iar timpul de ardere spre valori mai mari de 5 secunde. La concentrații intermediare  $\text{CO}_2 - \text{N}_2$  procesele de combustie se desfășoară într-un ritm mai consecvent, timpii de aprindere sunt printre cei mai mici, de obicei sub un minut (60 s) și majoritatea timpilor de ardere sunt sub 5 secunde.

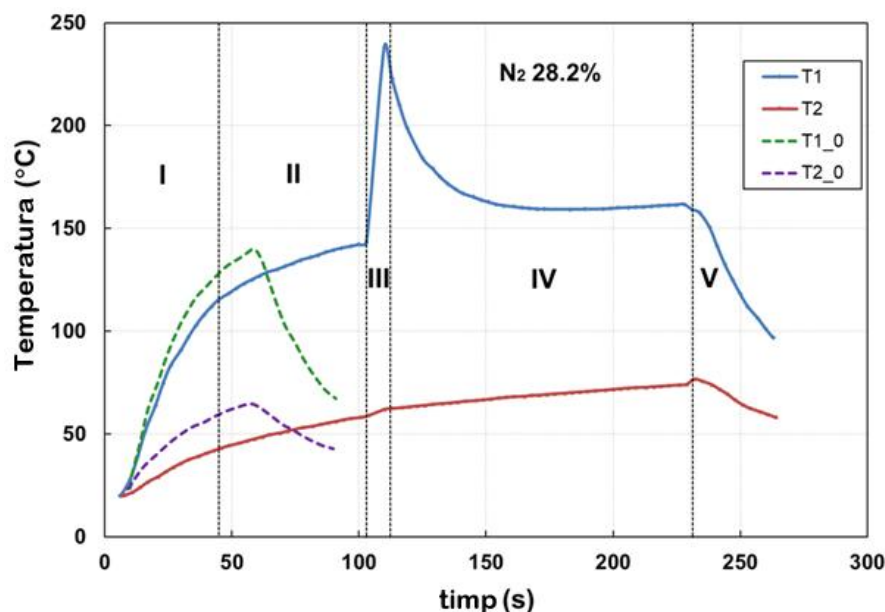
Desfășurarea unui proces de combustie mai depinde și de cantitatea de material combustibil introdusă și de energia consumată pentru inițierea procesului. Astfel că pentru seria de experimente cu cantitate mai mare de magneziu (aproximativ 40 mg), s-a utilizat o tensiune mai mare (9V) pentru activarea reacției, fapt reflectat de timpul de aprindere mai mic înregistrat pentru aceste teste. Pentru celelalte teste s-a utilizat tensiunea de 7V pentru activarea reacției. Influența cantității mai mari de magneziu s-a observat și în timpii de ardere mai mari decât în testele echivalente cu cantități mai mici de Mg. Altfel spus cantitatea de energie furnizată pentru activarea combustiei influențează timpul de aprindere, iar cantitatea de material combustibil influențează timpul de ardere.

Din studiul de literatură se poate observa că mecanismul reacției dioxidului de carbon cu magneziul presupune două etape: inițierea reacției magneziului în stare de vapori cu dioxidul de carbon în fază de gaz (reacția omogenă) și continuarea reacției la interfața metal-gaz (reacția heterogenă) [36], [37]. Astfel observațiile experimentale se pot explica în primă fază prin formarea vaporilor de magneziu pe durata timpului de aprindere, urmată de inițierea și desfășurarea combustiei. Spre deosebire de situațiile relatate în literatură, în experimentele efectuate s-a pornit de la rece, în sensul că atât atmosfera de reacție cât și magneziul au fost la temperatura camerei. Furnizarea energiei termice pentru inițierea reacției s-a aplicat magneziului, care s-a încălzit mai repede decât gazul înconjurător, deci inițierea reacției în fază gazoasă a avut loc în apropierea rezistenței de încălzire și a probei de magneziu.

Explicația pentru relația observată între variațiile timpilor de aprindere și ardere cu concentrația mediului de reacție constă în cantitatea de magneziu evaporat până la momentul aprinderii în sensul că la un timp de aprindere mai mare cantitatea de magneziu evaporată este mai mare, iar aprinderea și reacția în faza de gaz fiind rapide și puternic exoterme reușesc rapid să consume cantitatea de magneziu existent, rezultând un timp de ardere scurt. Dacă s-a evaporat o cantitate mică de magneziu până la momentul aprinderii și nici cantitatea de dioxid de carbon disponibilă nu este prea mare (în cazul cu concentrație mare de azot), atunci procesul determinant de viteză este reacția heterogenă la interfața metal-gaz aspect reliefat de timpul de ardere mare, saltul termic maxim mic și uneori reacția prezintă întreruperi datorate evaporării neuniforme, mai lente decât reacția magneziului cu dioxidul de carbon.

## 4.2 Interpretarea parametrilor termici

Parametrul de bază pentru orice sistem termic este temperatura. În acest caz evoluția temperaturii reprezintă amprenta proceselor de încălzire, combustie și răcire de pe parcursul seriilor de teste efectuate. Din graficele de variație a temperaturii se pot distinge următoarele zone:



**Figura 15.** Stadii ale procesului de combustie a Mg în amestecuri  $\text{CO}_2 - \text{N}_2$  (testul 8 seria 2) ( $T1\_0$  și  $T2\_0$  – profile de temperatură în absența Mg, în apropierea rezistenței de încălzire, și, respectiv, aproape de peretele camerei de combustie;  $T1$  și  $T2$  – profile de temperatură măsurate în apropierea rezistenței de încălzire și aproape de peretele camerei de combustie în prezența Mg.

- Zona de încălzire – începe de la momentul cuplării electrice a firului de kanthal, până la temperatura de la baza saltului termic maxim și este formată din două stadii astfel:
  - Stadiul I – până la începerea schimbărilor de fază ale magneziului
  - Stadiul II – timpul de inițiere și evoluție a fenomenelor de transformare de fază
- Zona de combustie – reprezintă saltul termic maxim și eventualele creșteri ulterioare
- Zona 1 de răcire – începe de la prima temperatură mai mică de după saltul termic maxim și se încheie la momentul înregistrării unei creșteri de temperatură datorate efectului termic al firului de kanthal sau decuplarea acesteia de la circuitul electric.
- Zona 2 de răcire – reprezintă răcirea finală, începe din momentul decuplării rezistenței și până la finalul înregistrării.

Există o interconexiune între aceste zone și parametrii caracteristici combustiei în sensul că zona de încălzire poate coincide cu timpul de aprindere și zona de combustie cu timpul de ardere, cu specificația că parametrii combustiei au fost extrași din materialul video, iar valorile temperaturilor au fost extrase din afișajul dispozitivului digital utilizat pentru transformarea semnalului primit de la termocuplele  $T1$  și  $T2$  în valori de temperatură. Decalajul observabil se datorează întârzierii în afișarea temperaturii reale a dispozitivului digital în valoare de aproximativ 3 secunde.

O altă observație cu privire la legătura dintre parametrii termici și de combustie este aceea că la timpii de aprindere mici, temperatura maximă atinsă are valori mai mici, asemenea și saltul termic

maxim, deși, la concentrații mai mari de azot s-au observat salturi multiple succesive de temperatură cauzate de combustia magneziului, dar de valori mai mici (sub 20 grade).

După cum este arătat în figura 15, în prima etapă a procesului, temperatura crește datorită acțiunii curentului electric asupra firului de kanthal, cunoscut și sub numele de efect Joule, reprezentând aportul energetic inserat în sistemul termodinamic din camera de reacție pentru creșterea energiei interne. Propagarea energiei termice în interior se face de la mijlocul camerei de reacție spre exterior, pe direcție radială cu următoarele influențe:

- Încălzirea atmosferei gazoase,
- Încălzirea camerei de reacție (ca și construcție metalică)
- Schimbul de căldură cu exteriorul

Având în vedere cele descrise, putem scrie o relație de calcul pentru distribuția energiei termice, în J, furnizată de firul de kanthal sub acțiunea curentului electric astfel:

$$Q_{EL} = Q_{gaz} + Q_{CR} + Q_{pierderi}$$

unde:  $Q_{EL}$  – căldura generată de firul rezistiv

$Q_{gaz}$  – căldura primită de atmosfera gazoasă

$Q_{CR}$  – căldura primită de corpul camerei de reacție

$Q_{pierderi}$  – căldura cedată în mediul exterior

Aceste tipuri de călduri ilustrează distribuția și evoluția energiei termice pentru stadiul I al curbelor de variație a temperaturii, iar relațiile de calcul sunt:

$$Q_{gaz} = m_{gaz} \cdot C_{p_{gaz}} \cdot \Delta T_g \text{ pentru căldura primită de atmosfera gazoasă unde:}$$

$m_{gaz}$  – masa gazului, exprimată în kg

$C_{p_{gaz}}$  – căldura specifică a gazului, exprimată în  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

$\Delta T_g$  – gradientul termic al gazului (saltul termic datorat încălzirii electrice), exprimată în grade Celsius

$$Q_{CR} = m_{CR} \cdot C_{p_{CR}} \cdot \Delta T_m$$

$M_{CR}$  – masa corpului camerei de reacție, exprimată în kg

$C_{p_{CR}}$  – căldura specifică a inoxului, exprimată în  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

$\Delta T_m$  – gradientul termic al metalului exprimată în grade Celsius

$$Q_{pierderi} = \alpha \cdot A \cdot \Delta T_p \cdot t_1$$

unde:  $\alpha$  – coeficientul individual de transfer termic, exprimat în  $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

$A$  – suprafața exterioară a camerei de reacție

$\Delta T_p$  – variația de temperatură la peretele camerei de reacție, calculată ca următoarea diferență:

$$\Delta T_p = T_m - T_{mediu}, \text{ unde:}$$

$T_m$  – temperatura metalului

$T_{mediu}$  – temperatura mediului, exprimate în grade Celsius

și  $t_1$  – timpul stadiului I din zona de încălzire

În stadiul II, pe lângă formele de energie termică expuse, apare un consum de căldură pentru transformarea de fază a magneziului, inițial în lichid, apoi, la suprafața lichidului se formează vapori de magneziu care difuzează prin stratul protector de oxid. Aceste fenomene se petrec cu consum energetic vizibil pe zona de încălzire a curbei de termovariație (fig.15) prin schimbarea pantei de creștere a acesteia și tendința de aplatizare. Tangenta la evoluția T1 de la începutul încălzirii este mult diferită de tangenta la grafic în punctul de dinaintea aprinderii, iar intersecția lor poate fi un indiciu teoretic asupra zonei de trecere de la stadiul I la stadiul II.

Expresia pentru distribuția energiei termice în camera de reacție devine:

$$Q_{EL} = Q_{gaz} + Q_{Mg} + Q_{CR} + Q_{pierderi},$$

în care

$Q_{Mg}$  – căldura preluată de magneziu pentru tranzițiile de fază, calculată cu relația:

$$Q_{Mg} = m_{Mg} \cdot \Delta H_{tv}, \text{ unde}$$

$\Delta H_{tv}$  – entalpia topire-sublimare

În zona de combustie, are loc reacția magneziului cu dioxidul de carbon, inițiată în faza de gaz și continuată în faza solidă. Timpul aferent acestei zone reprezintă un parametru important, după cum am specificat anterior, timpul de ardere. În acest caz expresia pentru distribuția termică în camera de reacție devine ecuație de bilanț termic, deoarece reacția magneziului cu dioxidul de carbon devine sursă de modificare substanțială a energiei interne, pe o perioadă scurtă de timp reprezentată de timpul de ardere. Deci, în camera de reacție, pe zona de combustie a curbelor de temperatură, sunt două surse de energie termică: sursa electrică și sursa chimică, iar ecuația de bilanț derivată din expresia de distribuție a energiei termice în camera de reacție este:

$$Q_{EL} + Q_R = Q_{gaz} + Q_{CR} + Q_{pierderi}$$

în care  $Q_R$  – reprezintă căldura de reacție, calculată cu expresia:

$$Q_R = m_{Mg} \cdot \Delta H_R \cdot M_{Mg}, \text{ unde}$$

$\Delta H_R$  – căldura de reacție, exprimată în  $J \cdot mol^{-1}$

$M_{Mg}$  – masa molară a magneziului, în valoare de  $12 g \cdot mol^{-1}$

Tabelul următor conține valorile calculate, conform specificațiilor menționate pentru testul 8 seria 2, luat în considerare ca exemplificare:

**Tabelul 30** – Valorile calculate ale energiilor termice implicate în evoluția fenomenelor din camera de reacție până la faza de combustie

Zona de pe grafic	$Q_{EL}$ (J)	$Q_R$ (J)	$Q_{gaz}$ (J)	$Q_{CR}$ (J)	$Q_{pierderi}$ (J)
Zona de încălzire	24000	0	7081	15783	1136
Zona de combustie	960	37.7	642	297	58.7

Valoarea pentru căldura de reacție estimată pe baza graficului este de  $78.4 J \cdot mol^{-1}$

Curbele de variație a temperaturilor T1 și T2 conțin două zone de răcire, din care zona 1 de răcire are loc cu sursa electrică în funcțiune, unde se observă ca și particularitate deosebită o scădere a energiei interne a sistemului termodinamic al camerei de reacție, deși există sursa electrică ce furnizează energie în sistem. Rezultă, deci, că are loc o distribuție a energiei termice introduse în sistem de combustia magneziului, care se disipă în mediul înconjurător până când energia internă a sistemului scade la valoarea susținută de sursa electrică, moment în care se observă pe grafic o zonă de palier (temperatură constantă). Perioada de temperatură constantă reprezintă echilibrul schimbului termic dintre sistemul camerei de reacție și exterior, situație în care se poate afirma că energia furnizată de sursa electrică este egală cu energia cedată în mediul exterior

În practica industrială comună amestecul gazos dioxid de carbon azot este reprezentat de gazele de ardere rezultate în urma utilizării energetice a combustibililor fosili. Din acest motiv am ales să investighez experimental mai mult zona de concentrații apropiată de 80% azot, valoare apropiată de concentrația în azot a gazelor de ardere. Având în vedere efectul termic substanțial al reacției magneziului cu dioxidul de carbon dintr-un amestec gazos binar  $CO_2 - N_2$ , gazele de ardere ar putea fi utilizate în continuare în scop energetic prin extragerea carbonului din dioxidul de carbon cu ajutorul magneziului, după cum se poate observa din rezultatele seriilor experimentale prezentate.

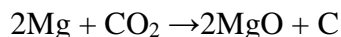
## 4.3 Interpretarea parametrilor analitici

Interpretarea parametrilor analitici implică două etape:

- Interpretarea analizelor efectuate pentru faza gazoasă
- Interpretarea analizelor efectuate pentru reziduul solid.

### 4.3.1 Interpretarea analizelor efectuate pentru faza gazoasă

Baza pentru interpretarea analizelor efectuate pentru faza gazoasă o constituie ecuația reacției chimice:



Unde se observă că 2 moli de magneziu respectiv 48 grame consumă 1 mol de dioxid de carbon respectiv 22.42 litri la presiune de 0.1012 MPa și temperatura de 0°C (condițiile normale) din punct de vedere stoichiometric. Presiunea de lucru a fost 0.2 MPa și temperatura inițială a fost aproximativ 20°C, deci volumul molar în aceste condiții devine:

$$V_m^{\text{lucru}} = \frac{n \cdot R \cdot T_{\text{lucru}}}{P_{\text{lucru}}}$$

Unde  $V_m^{\text{lucru}}$  este volumul molar la condițiile de lucru

$n$  – numărul de moli, în acest caz egal cu 1

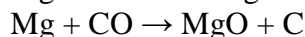
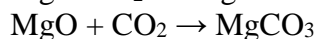
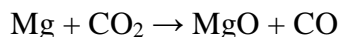
$R$  – constanta universală a gazelor 8.314 J/(mol·K)

$T_{\text{lucru}}$  – temperatura de lucru 20°C

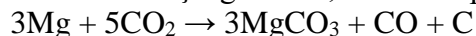
$P_{\text{lucru}}$  – presiunea de lucru 0.175 MPa

Deci  $V_m = 13.927$  litri de dioxid de carbon necesar în condițiile de lucru de temperatură și presiune pentru a reacționa cu 48 grame magneziu. Cantitatea medie de magneziu utilizată în experimentele pentru evaluarea influenței combustiei magneziului cu concentrația gazelor a fost de aproximativ 44.5 mg, pentru care este necesar aproximativ 12.9 cm<sup>3</sup> dioxid de carbon, ceea ce reprezintă 3.7 % din volumul camerei de reacție.

Diferența mai mare dintre valoarea teoretică necesară și valoarea măsurată, în sensul că majoritatea testelor au indicat o variație a concentrației dioxidului de carbon mai mare decât 3.7%, poate fi explicată prin cel puțin două reacții paralele, care pot modifica valoarea cantității de dioxid de carbon eliminată de către magneziu prin procesul de combustie, descris în paragraful precedent, astfel:



Sau ca o reacție generală, care să cuprindă toate reacțiile menționate se poate scrie:



În această reacție pentru un mol de magneziu este necesar 5/3 moli dioxid de carbon, iar adaptat la condițiile de lucru înseamnă 43 cm<sup>3</sup> sau 12.3 % din volumul camerei de reacție, valoare apropiată de majoritatea determinărilor experimentale pentru variația concentrației de dioxid de carbon. Astfel variațiile de concentrație înregistrate până la 12.3% pot fi explicate prin reacțiile specificate, având loc în diferite proporții.

### 4.3.2 Interpretarea analizelor efectuate pentru reziduul solid

O primă analiză asupra materialului solid rezultat în urma combustiei magneziului din seria experimentală pentru evaluarea influenței combustiei magneziului în atmosferă de dioxid de carbon-azot asupra concentrației gazului a fost efectuată prin intermediul analizei spectroscopice SEM asupra a 8 probe cu rezultatele prezentate la capitolul precedent.

Din procentele masice prezentate în tabelul 28 se poate observa că procentul de oxigen, la unele analize, este substanțial mai mare decât procentul stoichiometric din MgO, dar mai mic decât procentul de oxigen din MgCO<sub>3</sub> ceea ce conduce la concluzia că o anumită proporție de carbonat de magneziu a fost prezentă în probă. Pentru a determina procentul de carbonat de magneziu prezent în probe și detectat prin analiza SEM este necesară o discuție asupra distribuirii procentelor masice prezente. În prima fază consider că procentul de azot prezent este datorat Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, deci cu procentul de azot existent se poate afla cantitatea de Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> echivalentă și din această cantitate masa de magneziu, care se va scădea din procentul de magneziu detectat de analiza SEM. Tabelul următor conține datele calculate pentru fiecare probă și analiză cu specificația: masa moleculară a Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> este 100 g/mol, cu 72% Mg și 28% N<sub>2</sub>

**Tabelul 30** – Distribuția magneziului ca Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>

Proba		%N <sub>2</sub>	%Mg	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Mg în Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Mg rămas
1	a	1.29	54.75	4.61	3.32	51.43
	b	1.2	49.47	4.29	3.09	46.38
	c	1.57	38.52	5.61	4.04	34.48
2	a	1.33	52.69	4.75	3.42	49.27
	b	1.82	40.48	6.50	4.68	35.80
	c	1.45	42.52	5.18	3.73	38.79
3	a	2.31	41.44	8.25	5.94	35.50
	b	1.08	45.74	3.86	2.78	42.96
	c	1.72	48.2	6.14	4.42	43.78
4	a	1.2	53.36	4.29	3.09	50.27
	b	1.93	38.47	6.89	4.96	33.51
	c	1.91	51.06	6.82	4.91	46.15
5	a	1.89	37.55	6.75	4.86	32.69
	b	1.86	31.95	6.64	4.78	27.17
	c	1.32	43.88	4.71	3.39	40.49
6	a	2.43	40.82	8.68	6.25	34.57
	b	1.62	41.41	5.79	4.17	37.24
	c	1.68	48.58	6.00	4.32	44.26
7	a	3.13	35.23	11.18	8.05	27.18
	b	1.56	44.79	5.57	4.01	40.78
	c	1.5	44.48	5.36	3.86	40.62
8	a	1.81	57.05	6.46	4.65	52.40
	b	1.85	71.08	6.61	4.76	66.32
	c	1.02	69.65	3.64	2.62	67.03

Cantitatea de  $Mg_3N_2$  s-a calculat împărțind procentul de azot la 0.28 (procentul de azot din  $Mg_3N_2$ ), iar cantitatea de magneziu din  $Mg_3N_2$  înmulțind cantitatea aflată cu 0.72.

Cantitatea de magneziu rămas reprezintă magneziul, care se poate afla sub trei forme:  $MgO$ ,  $MgCO_3$  și  $Mg$  nereacționat. Pentru aflarea distribuției magneziului și oxigenului am considerat următoarele notații:

$$\frac{\%O}{\%Mg} = R \text{ și raportul masic } \frac{MgO}{MgCO_3} = \frac{a}{1}$$

În raportul masic dintre oxid și carbonat de magneziu avem următoarele cantități de oxigen și magneziu:

$$O: 16+3 \cdot 16 \cdot a=16(1+3a)$$

$$Mg: 24+24 \cdot a=24(1+a)$$

Întervenind în raportul R se poate scrie:

$$R = \frac{2(1 + 3a)}{3(1 + a)}$$

Din relația raportului în funcție de parametrul a se poate afla și relația dintre parametrul a și raportul R :

$$a = \frac{6 - 3R}{3R - 2}$$

Cazurile limită sunt: numai  $MgO$  prezent situație în care  $R=16/24=0.6667$ ,

și numai  $MgCO_3$  prezent situație în care  $R=3 \cdot 16/24=2$

Deci parametrul a are sens doar pentru valori ale R între 0.6667 și 2. Valori mai mici de 0.6667 presupun existența magneziului nereacționat deoarece indică o cantitate de oxigen mai mică decât stoichiometric necesar pentru oxidul de magneziu, în aceste cazuri se va calcula cantitatea de oxid de magneziu echivalentă procentului de oxigen determinat din care se calculează cantitatea de magneziu, care se va scade din cantitatea de magneziu rămasă după extragerea cantității pentru  $Mg_3N_2$  din procentul de magneziu determinat analitic. Datele calculate sunt sintetizate în tabelul următor:

**Tabelul 31** – Distribuția magneziului ca  $MgO$ ,  $MgCO_3$  și  $Mg$  nereacționat după caz

Proba		%O	O:Mg = R	a	% $MgCO_3$	MgO	Mg in MgO	Mg nereac	%Mg nereac
1	a	35.97	0.69936	39.79	2.51	-	-	-	-
	b	32.58	0.70024	36.32	2.75	-	-	-	-
	c	28.69	0.83	7.06	14.16	-	-	-	-
2	a	33.54	0.68	93.75	1.07	-	-	-	-
	b	29.18	0.82	7.98	12.53	-	-	-	-
	c	33.32	0.86	5.93	16.85	-	-	-	-
3	a	27.32	0.77	11.96	8.36	-	-	-	-
	b	25.42	0.59	-	-	63.55	38.13	4.83	7.07
	c	34.75	0.79	9.49	10.54	-	-	-	-
4	a	25.4	0.51	-	-	63.5	38.1	12.17	16.09
	b	21.43	0.64	-	-	53.575	32.145	1.36	2.48
	c	30.21	0.65	-	-	75.525	45.315	0.83	1.09
5	a	33.82	1.03	2.62	38.11	-	-	-	-



Proba	%O	O:Mg = R	<i>a</i>	% MgCO <sub>3</sub>	MgO	Mg in MgO	Mg nereac	%Mg nereac
	b	34.24	1.26	1.25	80.26	-	-	-
	c	31.46	0.78	11.08	9.03	-	-	-
6	a	30.94	0.89	4.84	20.66	-	-	-
	b	31.04	0.83	7.00	14.29	-	-	-
	c	33.52	0.76	13.70	7.30	-	-	-
7	a	30.05	1.11	2.04	49.06	-	-	-
	b	34.32	0.84	6.62	15.10	-	-	-
	c	29.39	0.72	22.47	4.45	-	-	-
8	a	31.15	0.59	-	-	77.875	46.725	5.67
	b	16.06	0.24	-	-	40.15	24.09	42.23
	c	16.71	0.25	-	-	41.775	25.065	41.96

## Capitolul V

### V.1 Concluzii generale

Prima concluzie, legată de tematica în discuție este că magneziul poate fi utilizat în separarea gazelor industriale. Prin utilizarea unei faze gazoase formată din dioxid de carbon și azot, în proporții variabile, ca atmosferă de reacție, s-a demonstrat implicit că și prezența altor gaze mai reactive decât acestea două într-un amestec gazos oarecare poate fi separat prin utilizarea magneziului.

Dintre cele două gaze utilizate ca atmosferă de reacție, magneziul reacționează preferențial cu dioxidul de carbon, iar reacția poate fi considerată ca o combustie, pe de o parte datorită saltului termic specific unei combustii, iar pe de altă parte flash-ul luminos, în speță apariția flăcării, ceea ce face ca să se poată defini apariția unui proces de aprindere, după cum s-a discutat anterior.

Magneziul poate reduce concentrația dioxidului de carbon în mod substanțial, chiar mai mult decât reacția stoichiometrică de formare de oxid de magneziu. Procentul majoritar de scădere a concentrației dioxidului de carbon obținut în seria experimentală poate fi considerat 10%

Ca efect secundar, dar notabil și important, este reprezentat de efectul termic al reacției magneziului cu dioxidul de carbon, care chiar este studiat în prezent ca variantă energetică în domeniul explorării spațiale.

Implicațiile rezultatelor seriilor experimentale prezentate pot fi foarte diverse în funcție de compoziția particulară a compozițiilor fazei gazoase din diverse domenii industriale de producție. Cel mai frecvent întâlnit amestec gazos dioxid de carbon-azot este reprezentat de gazele de ardere, iar rezultatele seriilor experimentale prezentate în această lucrare denotă faptul că magneziu poate fi utilizat pentru eliminarea dioxidului de carbon din gazele de ardere, în prima fază, pentru valorificare energetică în plus a gazelor de ardere prin recuperarea căldurii de reacție degajată, în a doua fază și nu în ultima fază posibilitatea obținerii unei surse de azot de puritate fără urmele de oxigen și costul energetic aferent distilării aerului atmosferic, ba și cu un impact benefic pentru mediul înconjurător.

Influența azotului poate fi considerată mai “silentioasă” în aceste serii experimentale, dar prezența azotului în reziduul solid, detectat analitic (pag.123), înseamnă că, practic reacția a avut loc, însă într-o proporție foarte redusă (aproximativ 1 – 1.5%), ceea ce înseamnă că s-au atins practic temperaturi suficient de mari ca magneziul să reacționeze cu azotul ( în jurul valorii de 500°C [27] ), dar pentru o perioadă scurtă de timp, observat din saltul de temperatură. La concentrații mari azotul acționează ca un agent inhibant al reacției magneziului cu dioxidul de carbon, efect mai intens la concentrații mai mari de 80% (vezi testul 1 seria 2, când gradientul de temperatură la evenimentul de aprindere a fost foarte mic, reacția a fost vizibilă pe înregistrarea video, însă intensitatea a fost mult mai slabă față de majoritatea celorlalte situații experimentale). Deci, pentru ca reacția dintre magneziu și azot să se desfășoare este necesar ca atât gazul cât și magneziul să fie la un regim termic apropiat de 500°C.

## V.2 Contribuții proprii

Din experiența practică industrială în tehnologia producerii amoniacului prin sinteză din hidrogen și azot sub presiune în reactoare catalitice specifice, un subiect important pentru optimizarea eficienței instalației este recuperarea gazelor din purja continuă de la sinteza amoniacului. Purja continuă este o tehnică adoptată în instalațiile de producere a amoniacului folosind ca materii prime metanul din gazele naturale, aburul și aerul, pentru a elimina metanul care se acumulează în bucla de sinteză și scade randamentul coloanei de sinteză a amoniacului. Astfel, ca practică generală, se elimină un debit de gaz din bucla de sinteză a amoniacului denumit purjă continuă cu o compoziție generală și aproximativă formată din 65% hidrogen, 23% azot, 10% metan și 2% argon. Bucla de sinteză a amoniacului reprezintă circuitul gazos care asigură separarea amoniacului prin lichefiere din gazul provenit din coloana catalitică, urmată de preluarea de gaz de sinteză, care este trimis în coloana catalitică pentru producerea amoniacului și circuitul se reia.

Studiind noi modalități de a valorifica gazele de purjă enunțate, am descoperit faptul că magneziul poate reacționa cu azotul la temperaturi ridicate și concluzia studierii posibilității utilizării magneziului în eliminarea azotului din gazele de purjă. Dificultățile simulării în condiții de laborator a compoziției gazelor din bucla de sinteză a amoniacului, coroborată cu gradul ridicat de risc de securitate, presupunând lucrul cu hidrogen, eventual metan și la temperaturi ridicate, au făcut ca să păstrez ideea de a studia utilizarea magneziul în separarea gazelor, dar cu alte gaze decât cele de la sinteza amoniacului.

Pe parcursul elaborării studiului de literatură am descoperit o serie de aspecte insuficient studiate, dintre care utilizarea magneziului în separarea gazelor pentru obiective industriale nu a fost abordată. Totuși a fost cercetată reacția magneziului cu gazele, dar cu alte tematici și pentru alte scopuri, după cum se poate observa din studiul de literatură din capitolul 2. Din acest motiv am decis că este necesară, practic, o evaluare a influenței magneziului asupra concentrației unui amestec de gaze utilizate în industrie, înainte de alte studii.

Instalația de laborator este concepție proprie, camera de reacție și rezervorul de preparare de asemenea. Seria experimentală concepută este originală și a urmărit obiectivul de a dirija reacția magneziului cu gazele propuse, de așa natură încât să se poată detecta o modificare a concentrației.

Analizarea reacției magneziului cu toată gama de concentrații ale amestecului binar dioxid de carbon – azot, cu excepția concentrațiilor la limitele inferioare și superioare ale intervalului, este un alt punct de originalitate.

Particularitățile testelor concepute, care nu au mai fost utilizate în literatura studiată, sunt pornirea testelor de combustie de la rece (temperatura camerei), încălzirea preferențială a magneziului înaintea atmosferei gazoase de testare și utilizarea magneziului sub formă de fragmente lamelare ca

probă în locul pulberilor sau magneziului granular cum este prezent în majoritatea testelor existente în literatura specifică pentru tematica combustiei și interacțiunii cu amestecuri gazoase.

O concluzie importantă rezultată din analizarea reziduului solid rezultat în urma testelor de combustie este prezența carbonatului de magneziu ca produs de combustie, despre care se găsesc puține specificații în literatura de specialitate. Formarea carbonatului de magneziu implică o capacitate mai mare a magneziului de a reține a dioxidului de carbon ceea ce înseamnă posibilitatea proiectării unor reactoare pentru eliminarea completă a dioxidului de carbon din gazele arse, deci realizarea separării substanțelor componente din gazele arse, dioxidul de carbon putându-se recupera ulterior din carbonatul de magneziu. Totuși tematica propusă este o evaluare a folosirii magneziului în separarea gazelor industriale și nu o tehnică de separare de facto, pentru a nu se crea confuzii în interpretarea termenilor utilizați.

Ca și concluzii indirecte și teoretice la ideea de pornire în acest demers de cercetare, aceea a utilizării magneziului în separarea gazelor de purjă de la sinteza amoniacului se pot enunța:

- magneziul nu reacționează cu azotul de la rece, deci trebuie încălzit și azotul, deoarece studiile existente în literatură au recurs la ridicarea nivelului termic al azotului pentru a reacționa cu magneziul

- prezența amoniacului în gazele de purjă nu deranjează în mod deosebit, deoarece reacționează cu magneziul formând aceeași substanță ca și în cazul azotului, respectiv  $Mg_3N_2$  din care poate fi recuperat ulterior, eventual prin reacție cu apa.

- temperatura necesară a gazului pentru ca azotul să reacționeze cu magneziul poate provoca descompunerea pirolitică a metanului cu producere de carbon și hidrogen, dar prezența hidrogenului în cantitate mare poate reduce acest fenomen.

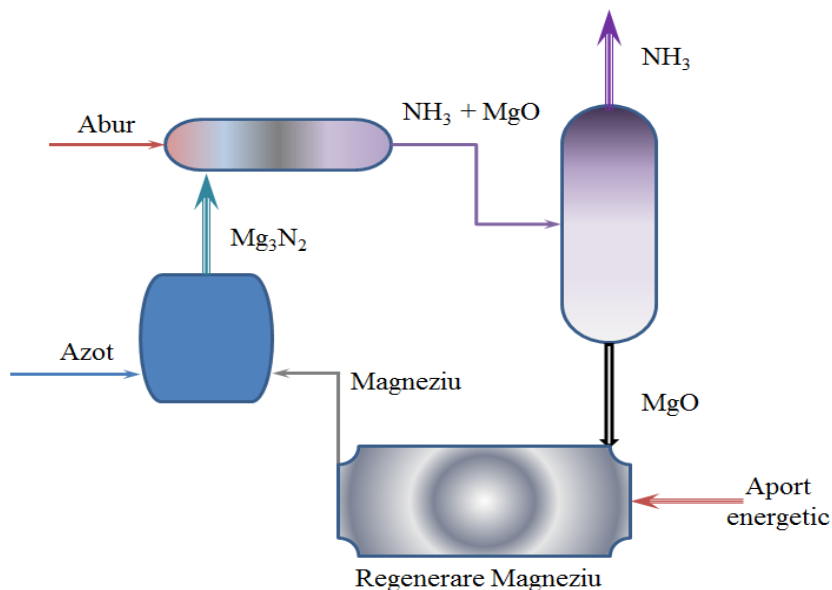
- există probabilitatea ca magneziul să reacționeze și cu hidrogenul din gazele de purjă de la sinteza amoniacului, iar regenerarea amoniacului din  $Mg_3N_2$  să conțină ca reacție secundară și generarea de hidrogen.

Din ideile prezentate, cel mai mare dezavantaj este necesitatea de a ridica temperatura gazelor cu conținut de hidrogen și metan la temperaturi peste  $400^{\circ}C$ , ceea ce reduce substanțial utilitatea metodei, chiar dacă s-ar putea considera că prin această metodă s-ar asigura transformarea totală a azotului din gazele de purjă în amoniac și recircularea hidrogenului.

### 5.3 Perspective și direcții de viitor

Seriile de teste efectuate pot conduce la elaborarea unor tehnici sau tehnologii de separare propriu-zise prin cercetări și proiectări ulterioare, deoarece trebuie să se simuleze treptat situațiile existente practic, cum ar fi testarea în prezența unui flux de gaz bicomponent sau a influanței umidității în gazul pentru testare asupra combustiei magneziului. Din rezultatele acestor cercetări ar urma elaborarea unor serii de teste pe gaze de ardere propriu-zise, care sunt sub formă de flux și conțin umiditate. Apoi, cu rezultatele acestor sisteme de cercetare se poate iniția proiectarea unui tip de reactor care să poată fi inserat pe fluxul unor gaze de ardere, urmat de integrarea acestuia într-o instalație semi-pilot sau de laborator, iar după funcționarea în teste a acestuia să se inițieze o procedură de optimizare, eventual cu calcul economic și posibilități de implementare practică. Ar putea exista premisele ca instalația proiectată pentru teste în laborator cu scopul eliminării dioxidului de carbon din gazele de ardere să poată fi adaptată pentru integrarea la unele centrale de încălzire utilizate în

sezonul rece. Totuși pericolele asociate utilizării magneziului devin restricții în utilizarea acestuia pe scară largă, rămânând domeniul industrial ca zonă de interes major.



**Figura 1** – Propunere linie tehnologică pentru obținere amoniac cu ajutorul magneziului

O altă perspectivă importantă este alternativa la obținerea amoniacului la nivel industrial, prin studierea utilizării  $Mg_3N_2$  în acest scop. În figura următoare am reprezentat schematic o linie ipotetică tehnologică pentru obținerea amoniacului, începând de la reacția magneziului cu azotul, urmată de inserarea aburului pentru formarea amoniacului și oxidului de magneziu, după care separarea oxidului de magneziu de amoniac va reprezenta pe de o parte producția de amoniac, iar pe de alta necesitatea de a regenera magneziul pentru a încheia circuitul.

Odată cu creșterea cantității energiei produsă de surse regenerabile, în creștere importantă în ultimii ani, regenerarea magneziului va putea reprezenta un deziderat acceptabil, iar azotul ar putea proveni chiar din procesul de eliminare a dioxidului de carbon din gazele de ardere. De asemenea, cu ajutorul magneziului, combustibilul consumat pentru producerea aburului necesar este ecologizat prin eliminarea dioxidului de carbon și devine în același timp sursă de azot pentru obținerea amoniacului, în condițiile regenerării electrice a magneziului (prin electroliza  $MgCl_2$ ).

## Activitatea științifică

1. **Ioan Barabulică**, Marius Sebastian Secula, Eugenia Iacob-Tudose, Ioan Mămăligă “Experimental study on the influence of magnesium on the separation of carbon dioxide from gas mixtures with nitrogen by combustion processes” *Processes* 2025, 13(7), 2054; <https://doi.org/10.3390/pr13072054>, IF =2.8.
2. **Ioan Barabulică**, Marius Sebastian Secula, Mariana Asoltanei, Eugenia Teodora Iacob-Tudose, Gabriela Lisa and Ioan Mămăligă, “Experimental Study on the Reaction of Magnesium in Carbon Dioxide and Nitrogen Atmosphere” *ChemEngineering* 2024, 8(2), 41; <https://doi.org/10.3390/chemengineering8020041>, IF = 3.4.
3. **Barabulică Ioan** and Mămăligă Ioan, “A Study of the Flammability of Magnesium in Absence of Oxygen” *Buletinul Institutului Politehnic Iași*, Vol.66, No. 3, 2020. © Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași.
4. **Barabulică Ioan** and Mămăligă Ioan, “Separation Of Waste Industrial Gases With Magnesium (Theoretical Study)” *Buletinul Institutului Politehnic Iași*, Vol.65, No. 2, 2019 © Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași.
5. G. Lisa, C. Lisa, D. Apreutesei, **I. Barabulică**, D. Gâlea “Experimental densities and dynamic viscosities of binary mixtures. 1: iso-propanol – toluene mixtures at 292.15, 299.15, 305.15, 311.15, 317.15 K” *Revue Roumaine de Chimie* 49 (11), 911-915.
6. A. Rai, **I. Barabulica**, and S. Rai, “Review on Lignin, Its Derivatives and Their Applications,” *Int.J. Environ. Chem.*, vol. 10, no. 2, pp. 5–13, 2024.
7. **Ioan Barabulică**, Marius Sebastian Secula, Ioan Mămăligă “Investigation on Flammability of Magnesium in Carbon Dioxide – Nitrogen System” *International Chemical Engineering and Material Symposium SICHEM*, 17-18 November, Bucharest 2022.
8. **Barabulică Ioan** and Mămăligă Ioan “A Study of the Flammability of Magnesium in Absence of Oxygen” *Conference of TUIASI Doctoral School* 7-9 Mai, Iași 2020.
9. **Ioan Barabulică**, Mircea Teodor Nechita, Ioan Mămăligă, “Separarea Gazelor Industriale cu Magneziu” *Conference of TUIASI Doctoral School* 22-23 Mai, Iași 2019.