

Ministerul Educației

***Universitatea de Știința și Tehnologie Politehnică
București***

Scoală Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii

Rezumatul tezei

Decizie No. 8 din 08 martie 2024

Metode de eliminare a disconfortului olfactiv generat de activitățile de producție industriale/ Methods of eliminating the bad smell generated by industrial production activities

Doctorand: Dumitru PAȘCU

Conducător de doctorat:

Prof. dr. ing. Gheorghe NECHIFOR

București, Martie 2024



Ministerul Educației

**Universitatea de Știință și Tehnologie Politehnica
București**

Scoală Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii

Rezumatul tezei

Decizie No. 8 din 08 martie 2024

Metode de eliminare a disconfortului olfactiv generat de activitățile de producție industriale/Methods of eliminating the bad smell generated by industrial production activities

Doctorand: Dumitru PAȘCU

Conducător de doctorat:

Prof. dr. ing. Gheorghe NECHIFOR

Comisie de susținere a tezei de doctorat

Președinte	Prof. Hab. Dr. Ing. Ștefan Ioan VOICU	De la	Universitatea de Știință și Tehnologie Politehnica București
Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Gheorghe NECHIFOR	De la	Universitatea de Știință și Tehnologie Politehnica București
Membru	Prof. Dr. Ing. Ioan MAMALIGA	De la	Universitate Gheorghe Asachi din Iași
Membru	Prof. Dr. Rodica Mariana ION	De la	Universitate Valahia din Târgoviște
Membru	Prof. Dr. Ing. Gabriel Lucian RADU	De la	Universitatea de Știință și Tehnologie Politehnica București

Martie 2024, București

CUPRINS

PARTEA A	4
Partea A. Capitolul 1. Introducere	4
<i>1.1. Introducere</i>	4
Referințe	9
Capitolul 2. Separarea compușilor cu miros urat	10
<i>2.1. Sechestrarea hidrogenului sulfurat</i>	10
Referințe	12
<i>Separarea hidrogenului sulfurat și al mercaptanilor</i>	14
Referințe	18
<i>2.3. Separarea fenolilor cu membrane lichide</i>	20
Referințe	22
<i>2.4. Separarea fenolilor cu nanodispersii magnetice</i>	25
Referințe	27
Concluzii	34
Partea B. PARTEA EZPERIMENTALA	35
Capitolul 3	35
<i>3.1. Scopul și obiectivele tezei de doctorat</i>	35
<i>3.2. Echipamente</i>	36
Capitolul 4. Separarea compuşilor cu miros urat	38
<i>Chapter 4.1. Sechestrarea hidrogenului sulfurat cu ioni metalici în medii acide cu sistemul de membrane compozite chitosan/sEPDM/polipropilenă cu fibre goale</i>	38
4.1.1 Introducere	39
4.1.2. Reactivi și materiale	39
4.1.2.1. Materiale	39
4.1.2.2. Proceduri	40
4.1.3. Rezultate și discuții	43
4.1.3.1. Caracterizarea morfologică și structurală a membranelor și materialelor membranare	44
4.1.3.2. Performanțele pertractiei în separarea hidrogenului sulfurat cu membranele preparate (Chi/sEPDM/PPy)	55
2.1.4. Concluzii	69
Referințe	70
<i>Chapter 4.2. Removing of the sulfur compounds by impregnated polypropylene fibers with silver nanoparticles - cellulose derivatives for air odor correction</i>	72
4.2.1. Introducere	72
2.2.2. Materiale și metode	72
2.2.2.1. Materiale	72
4.2.2.2. Procedura de preparare a membranelor impregnate cu acetat de celuloză și nanoparticule magnetice (Ag-Cell-Ac-PPM)	74
4.2.2.3. Procedura de permeație	75
4.2.3. Rezultate	77
4.2.3.1. Studiul de microscopie electronică de baleaj (SEM, and HFSEM and EDAX)	71
4.2.3.2. Analiza termică	81
4.2.3.3. Analiza FTIR	82
4.2.3.4. Performanțele procesului de recuperare al fenolilor	83
4.2.4. Discuții	86
4.2.4.2. Materialele membranare studiate	88
2.2.5. Concluzii	98
Referințe	99

<i>Chapter 4.3. pH-ul și designul pe alcooli n–alchilici al membranelor lichide în vrac pentru îmbunătățirea transportului și separării derivaților fenolici</i>	97
4.3.1. Introducere	99
4.3.2. Materiale si metode	101
4.3.2.1. Reactivi si materiale	102
4.3.2.2. Metode	103
4.3.3. Rezultate si discutii	106
4.3.3.1. Argumetele alegerii pH-ului fazei apoase pentru transportul acizilor slabi de tip fenolic prin membrane	106
4.3.3.2. Transportul of p-nitrofenolului cu membrane cu sfera in rotatie libera	108
4.3.3.3. Transportul si separarea compusilor fenolici	116
4.3.4. Concluzii	121
Referinte	121
Partea C. Concluzii generale, originalitatea si perspectivele de cercetare	133
C1. Concluzii generale	133
C2. Originalitate	136
C3. Perspectivele de cercetare	136
ANEXE	137
A.1. Articolele ISI publicate de autor	137

Capitolul 1

Introducere

Mirosul poate fi definit ca „percepția mirosului” sau în termeni științifici ca „o senzație rezultată din recepția unui stimul de către sistemul senzorial olfactiv”. Fie că este plăcut sau neplăcut, mirosul este indus de inhalarea de substanțe organice sau anorganice volatile din aer [1,2].

Una dintre cele mai importante probleme de mediu globale este poluarea aerului. Pericolul este cauzat de eliberarea diferitelor substanțe volatile și toxice care modifică compoziția și calitatea aerului. Acesta din urmă poate avea efecte negative nu numai asupra sănătății publice, ci și asupra climei planetei [2]. Experții în mediu împart toți factorii care afectează aerul în antropici și naturali [3]. Cele mai mari daune aduse mediului provin din prima - factorii care sunt asociați cu activitatea umană [4]. Principalii contributory la poluarea aerului sunt producțiile industriale, transportul și depozitele [5]

Atmosfera care înconjoară o plantă are o mare capacitate de a dispersa efluenții mirositoare. Influențele favorabile sunt înălțimea coșului, viteza gazului și temperatura gazului. Influențele adverse sunt aerodinamice, terenului și meteorologice [6].

Mirosurile și vaporii sunt un produs secundar natural al multor procese de fabricație chimică. Până acum câțiva ani, mirosurile erau considerate ceva inevitabil prezent în jurul multor plante chimice (Figura 1) [5,6]. Dar recent au fost dezvoltate mai multe metode pentru controlul sau eliminarea mirosurilor industriale [4-6]. Majoritatea mirosurilor care emană de la plante chimice nu sunt periculoase din punct de vedere fizic. Dar s-au dovedit a fi periculoase din punct de vedere psihologic. Faptul că nu provoacă boli organice este un punct dificil de demonstrat – mai ales atunci când comunitatea din jur, scufundată într-un miros neplăcut, a fost trezită de zvonuri neinformate și de informații înșelătoare [7,8].

Expunerea la substanțe cancerigene chimice impregnate cu miros neplăcut în diverse industrii de producție rămâne o problemă serioasă de sănătate a muncii [9]. Lucrătorii sunt expuși la acești agenți cancerigeni prin inhalare [10]. Aburii toxici care au fost produse pe parcursul procesului nu afectează doar oamenii din interior; în schimb, preocuparea se extinde spre vecinătate punând în pericol localnicii, flora și fauna [11]. Mirosurile și fumul sunt un produs secundar natural al multor procese de fabricație chimică [12]. Până acum câțiva ani, mirosurile erau considerate ceva inevitabil prezent în jurul multor plante chimice [13]. Cele mai multe mirosuri care emană de la plante chimice nu sunt periculoase din punct de vedere fizic

[15]. Dar s-au dovedit a fi periculoase din punct de vedere psihologic [16]. Faptul că nu provoacă boli organice, este un punct dificil de demonstrat mai ales atunci când comunitatea din jur, scufundată într-un miros neplăcut, a fost trezită de zvonuri neinformate și de informații înșelătoare [7, 8].

Cea mai mare eliberare de hidrogen sulfurat în aerul atmosferic se observă în locurile în care apele uzate din conductele sub presiune sunt turnate în secțiuni gravitaționale, puțuri diferențiale și puncte de drenaj cu o temperatură ridicată și o valoare scăzută a pH-ului (aciditate ridicată), precum și în apele uzate cu un conținut ridicat de substanțe organice (Tabelul 1)[11], care se datorează încălcării unui echilibru de fază între gazele dizolvate în lichidul rezidual și mediul gazos din aceste zone. Orașele mari au mai multe șanse să se confrunte cu problema emisiilor de substanțe urât mirositoare în aerul atmosferic din apropierea rețelelor de canalizare. Pentru a studia evacuarea gazelor din aerul atmosferic din apropierea rețelelor de canalizare, se ia în considerare principalul colector urban de canalizare din orașul Perm. Traseul luat în considerare include secțiuni sub presiune și fără presiune cu o lungime totală de 10575 m. Schimbul de gaze în colectorul de canalizare, adică ventilația rețelei, este de interes practic [7-10].

Tăbăcirea este procesul chimic care transformă pieile și pielea animalelor în piele și produse conexe. Transformarea pieilor în piele se face de obicei cu ajutorul agenților de tăbăcire, iar procesul generează ape uzate foarte tulburi, colorate și urât mirositoare.

Componentele majore ale efluentului includ sulfură, crom, compuși organici volatili, cantități mari de deșeuri solide, solide în suspensie precum părul de animale și tunsoare. Pentru fiecare kilogram de piei prelucrat se generează 30 de litri de efluent, iar cantitatea totală de efluent evacuată de industriile indiene este de aproximativ 50.000 m³/zi. Diferitele componente prezente în efluent afectează ființele umane, agricultura și creșterea animalelor, pe lângă faptul că provoacă afecțiuni grave lucrătorilor din tăbăcărie, cum ar fi boli oculare, piele. [12].

Tioli sunt un grup funcțional fundamental și important în chimia organică, iar literatura de specialitate conține rapoarte ample despre chimia organică și bioorganică asupra acestui grup. Tioli folosiți în mod obișnuit, cum ar fi etan tiolul și benzil mercaptanul, au un miros urât, ceea ce îi face dificil și neplăcut de utilizat în laborator fără hote. Problema devine și mai gravă în industrie, unde acești reactivi neplăcut sunt utilizați pe scară largă. Prin urmare, sunt întotdeauna necesari înlocuitori inodori. În timp ce evaluarea experimentală a pragurilor olfactive umane a fost raportată pentru patru alcan tioli, inclusiv 1-dodecanetiol, nu au existat încercări serioase de a continua această cercetare [1,2].

În producția de antibiotice, gazele sunt evacuate în atmosferă care prezintă mirosuri neplăcute deosebite. Având în vedere faptul că fabricile producătoare de antibiotice se află în principal în zonele de locuit ale marilor orașe, problema protejării aerului de evacuări gazoase este una extrem de urgentă. Scăderea pierderii de produs finit și de solvenți organici în aceste fabrici este în primul rând o problemă tehnologică a cărei soluție este acceptabilă din punct de vedere economic și este legată exclusiv de îmbunătățirea tehnologiei și a echipamentelor. În același timp, gazele reziduale de la fermentație, datorită mirosului neplăcut specific și compoziției complexe, necesită dezvoltarea unor metode speciale de purificare și monitorizare. Întrebările privind standardizarea și eliminarea mirosurilor sunt printre cele mai dificile care există. Dificultățile de standardizare sunt legate de faptul că percepția mirosurilor de către om este o caracteristică foarte individuală, iar legile influenței reciproce a mirosurilor au fost puțin studiate. Intensitatea percepției mirosurilor depinde în mare măsură de concentrația substanțelor care provoacă mirosurile. Totuși, acolo unde concentrația unei astfel de substanțe este considerabil mai mare decât nivelul de prag, chiar și atunci când 99% din aceasta a fost îndepărtată, practic nu se observă niciun efect în scăderea intensității mirosului. Valorile pragului sunt de obicei concentrații foarte mici, și de aceea purificarea aerului necesită eliminarea aproape 100% a substanțelor odorante. Acest lucru poate fi ilustrat cu cazul etil mercaptanului. [7-9]. Este dificil de eliminat mirosul său atunci când aceasta necesită îndepărtarea a 99,99% de etil mercaptan când concentrația sa inițială este de 3 mg/m^3 [1,2, 13].

Evacuările din fabricile de fermentație includ câteva zeci de substanțe organice de diferite clase (hidrocarburi, cetone, aldehide, alcooli, esteri, acizi grași volatili C2-C6, oxoacizi, baze organice și, în unele cazuri, fenoli) cu o concentrație totală de $1-100 \text{ mg/m}^3$ [13-15].

Transportul și epurarea apelor uzate urbane implică formarea și emisia în mediu a unor substanțe fetide: compuși de sulf și azot, acizi grași volatili, aldehide și cetone. Mirosurile mirositoare ale unui sistem de canalizare se formează ca urmare a descompunerii biologice anaerobe a substanțelor organice (proteine, carbohidrați), a prezenței în apele uzate a microorganismelor reducătoare de sulfat care primesc energie prin oxidarea substanței organice [16-18].

O metodă și un aparat de dezodorizare a gazelor reziduale care conțin constituenți urât mirositoare care sunt descompuse chimic la spălare cu apă. acid format prin dizolvarea unui gaz care formează acid, cum ar fi clorul sau sulful, în apă și în care gazul rezidual este spălat cu acidul apos care conține o suspensie de unul sau mai mulți carbonați de metal alcalino-pământos, cum ar fi carbonat de magneziu sau carbonat de calciu. Într-un vas, suspensia de

carbonat poate fi pulverizată în jos în partea de sus, iar gazele reziduale îndreptate în sus în partea de jos. Atât suspensia, cât și gazele trec prin straturi libere de calcar intermediare partea superioară și inferioară a vasului [19-21].

Concluzii

Producția industrială conduce împreună cu bunurile necesare societății și reziduurile, dintre care o mare parte sunt emise în atmosferă.

O mare parte din materialele emise în atmosferă sunt toxice, dar din fericire au și un miros neplăcut.

Astfel, eliminarea substanțelor urât mirositoare din atmosferă contribuie și la îmbunătățirea calității aerului.

În această teză de doctorat sunt prezentate o serie de tehnici și metode pentru îndepărtarea substanțelor urât mirositoare sau generarea de substanțe de acest tip: hidrogen sulfurat, mercaptani și fenoli.

Printre tehnicile de separare a substanțelor urât mirositoare sunt abordate: membrane lichide, membrane polimerice și compozite.

Acest capitol a fost creat pe baza articolului

Pașcu, D., Nechifor, A.C., Grosu, V.-A., Oprea, O.C., Tanczos, S.-K., Man, G.T., Dumitru, F., Grosu, A.R., Nechifor, G. Hydrogen Sulphide Sequestration with Metallic Ions in Acidic Media Based on chitosan/sEPDM/ Polypropylene Composites Hollow Fiber Membranes

Capitolul 3

Experimental part

Rezultatele din **Partea B – a tezei Methods of eliminating the bad smell generated by industrial production activities** / Metode de eliminare a disconfortului olfactiv generat de activitățile de producție industriale au următoarele obiective:

Scopul și obiectivele tezei de doctorat

Teza de doctorat „Metode de eliminare a mirosului urât generat de producția industrială” își propune să corecteze mirosul neplăcut generat de activitățile industriale prin metode și tehnici membranare.

Obiectivele specifice

- Identificarea substanțelor urate mirositoare și a celor care pot genera compuși cu miros neplăcut
- Prepararea membranelor polimerice și compozite
- Caracterizarea morfologică, structurală și a performanței de proces a membranelor
- Îndepărtarea hidrogenului sulfurat și a tiolilor din efluenții lichizi și gazoși
- Separarea recuperatoare a hidrogenului sulfurat
- Separarea compușilor fenolici

Capitolul 4.

Separarea compușilor cu miros neplăcut

4.1. Sechestrarea hidrogenului sulfurat cu ioni metalici în medii acide cu sistemul de membrane compozite chitosan/sEPDM/polipropilenă cu fibre goale

4.1.1. Introduction

În cadrul acestui capitol am studiat atât separarea recuperativă a hidrogenului sulfurat din amestecurile gazoase pe care le contaminatează, cât și a cationilor metalici din deșeurile industriilor electronice și electrotehnice sub formă de soluții acide de lungă durată.

Pentru sechestrarea hidrogenului sulfurat din faza surselor (RP) a gazului sărac, studiem pertracția prin membranele compozite pe bază de chitosan (Chi), terpolimer etilenă-propilen-dienă sulfonat (sEPDM) și fibră goală de polipropilenă (PPy).) în faze receptoare acide (RP) cu conținut de ioni metalici (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} și/sau Zn^{2+}).

Parametrii operaționali de extracție sunt pH-ul, pM, debitul gazelor matricei și compoziția acestuia.

4.1.2. Materiale și metode

4.1.2.1. Reactivi și materiale

4.1.2.1.1. Reactivi

Materialele utilizate în prezenta lucrare au fost de puritate analitică. Au fost achiziționate de la Merck (Merck KGaA, Darmstadt, Germania) – sulfură de sodiu (Na_2S) [78,0452 g/mol (anhidru)], hidrogen sulfurat, hidroxid de sodiu, acid azotic și acid clorhidric. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , chitosan și acid acetic glacial (grad analitic, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germania) au fost utilizate în studii. Pelete de NaOH , H_2SO_4 (96%), HCl (35%), (62%), ultrapur și NH_4OH 25% (grad analitic) au fost achiziționate de la Merck KGaA Darmstadt, Germania.

Pentru prepararea soluțiilor de hrănire pentru fiecare caz au fost folosite ape ultrapure. Apa purificată, caracterizată printr-o conductivitate de $18,2 \mu\text{S}/\text{cm}$, a fost obținută cu un sistem RO Millipore (MilliQR Direct 8 RO Water Purification System, Merck).

Membranele tubulare de dializă au fost de la Visking (Medicell Membranes Ltd., Londra, Marea Britanie). Testul de sulfuri MQuant® (Merck Millipore), Testul de sulfuri fotometric, Spectroquant® (Merck KGaA, Darmstadt, Germania).

4.1.2. Materiale și metode

4.1.2.1. Reactivi și materiale

4.1.2.1.1. Reactivi

Materialele utilizate în prezenta lucrare au fost de puritate analitică. Au fost achiziționate de la Merck (Merck KGaA, Darmstadt, Germania) – sulfură de sodiu (Na_2S) [78,0452 g/mol (anhidru)], hidrogen sulfurat, hidroxid de sodiu, acid azotic și acid clorhidric. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , chitosan și acid acetic glacial (grad analitic, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germania) au fost utilizate în studii. Pelete de NaOH , H_2SO_4 (96%), HCl (35%), (62%), ultrapur și NH_4OH 25% (grad analitic) au fost achiziționate de la Merck KGaA Darmstadt, Germania.

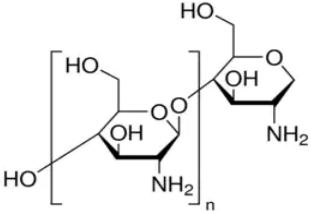
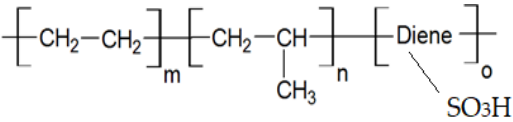
Pentru prepararea soluțiilor de hrănire pentru fiecare caz au fost folosite ape ultrapure. Apa purificată, caracterizată printr-o conductivitate de $18,2 \mu\text{S}/\text{cm}$, a fost obținută cu un sistem RO Millipore (MilliQR Direct 8 RO Water Purification System, Merck).

Membranele tubulare de dializă au fost de la Visking (Medicell Membranes Ltd., Londra, Marea Britanie). Testul de sulfuri MQuant® (Merck Millipore), Testul de sulfuri fotometric, Spectroquant® (Merck KGaA, Darmstadt, Germania).

4.1.2.1.2. Materiale

Polimerii utilizați pentru obținerea membranelor compozite sunt chitosanul (Chi) (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germania) și terpolimerul etilen-propilen-dienă sulfonat (sEPDM), care au fost utilizați recent în grupul nostru de cercetare pentru separări ionice și moleculare. 1]. Principalele lor caracteristici sunt evidențiate de Tabelul 1.

Tabelul 1. Caracteristicile polimerilor utilizați

Polimeri	Nume și simbol	Masa molară (g/mol)	Solubilitate în apa (g/L)	pKa
	Chitosan (Chi)	1526.5	solubil în acid media (0.5 M HCl: 50 mg/mL)	6.2 to 7.0
	ethylene -propylene-diene terpolymer (sEPDM)	–	Solubil în toluen	1.9 to 2.2

Fibrele lumen din polipropilenă utilizate ca suport pentru membrane (PPM) au fost furnizate de GOST Ltd., Perugia, Italia) iar caracteristicile lor au fost prezentate în detaliu în lucrările noastre anterioare. [2].

4.1.2.2. Proceduri

4.1.2.2.1. Pregătirea membranelor compozite (Chi/sEPDM/PPy)

O dispersie de 10 g/l amestec de chitosan (Chi) polimer și terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat (sEPDM) (1:1;w/w) în toluen a fost preparată prin dispersia a 5 g de pulbere de chitosan într-un litru de toluenic. soluție de terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat (5g/L).

Membrana tubulară din fibre de polipropilenă (PPy) este asamblată (Figura 2) astfel încât să se potrivească montarea acesteia într-un modul de extracție care asigură o suprafață de transfer masic de 1,0 m². Ansamblul fibrelor (Figura 2a) se cântărește cu o balanță analitică, apoi se introduc într-un rezervor de volume de 2 litri care conține 1 litru de dispersie, expus la un vid mic (100 mmHg) timp de 30 de minute (Figura 2b); în final se introduce două ore într-un cuptor cu vid la 60°C pentru uscare. Ansamblul membranei acoperit de membrana compozita este introdus într-un sistem excitator pentru a obține temperatura ambientală a încăperii, apoi este ponderat de balanta analitica pentru a evalua cantitatea de polimeri asezati pe fibre. Dacă

în timpul ponderării, masa ponderată nu este constantă, ansamblul fibrei va fi expus din nou în cuptorul cu vid pentru un timp de 10 minute și acest pas se repetă și se repetă din nou până când se atinge masa constantă și se înregistrează. Două elemente de etanșare sunt atașate la capetele ansamblului fibrei prin fixarea lor la fiecare capăt cu un polimer acrilic (Figura 2c). În același timp, vor fi preparate membrana compozită de chitosan (Chi), terpolimerul etilen-propilen-dienă sulfonat (Chi/sEPDM) și terpolimerul etilen-propilen-dienă sulfonat (sEPDM) (Figura 2) după cum este necesar pentru a caracteriza direct probele de control.

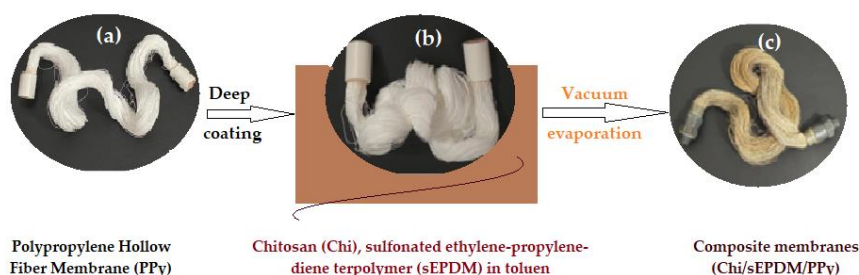


Figura 1. Prezentarea schematică a obținerii membranei compozite (Chi/sEPDM/PPy)

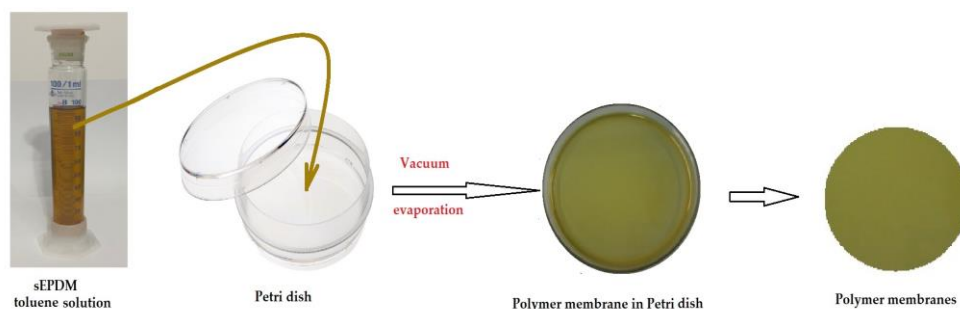


Figura 2. Prezentarea schematică a obținerii membranei polimerice (sEPDM) sau a membranei compozite (Chi/sEPDM)

Partea de membrană compozită este montată într-un modul de extracție; în acest fel se obține un contactor cu membrană în mod similar cu un preîncălzitor tubular, la fel ca toate asemănările descrise profund în lucrările noastre anterioare [2-5]. Acest modul este plasat în instalația de lucru (Figura 3).

4.1.2.2.2. Pertracția hidrogenului sulfurat cu membrane compozite

Soluțiile (Cu^{2+} , Zn^{2+} sau/și Cd^{2+}) pot fi preparate din reactivii disponibili fără nicio restricție, dar soluțiile apoase care conțin Pb^{2+} necesită precauții, prin urmare, trebuie utilizați nitrații corespunzători.

Testele de separare se efectuează cu soluții $5 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-3} mol/L de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ obținute în apă ultrapură [6].

Experimentul de extracție a secheștrării hidrogenului sulfurat din amestecul gazos se realizează în instalații cu modul de configurare tubular, așa cum este prezentat în Figura nr. 3. Această instalație are elementul central ca modul de extracție (1) în care sunt fixate membranele compozite. 5 litri de soluție receptoare cu compoziția specificată (pH și gradul de concentrare a ionilor metalici) este manipulat de pompa (3) prin partea exterioară a fibrelor membranei cu un debit variabil de 100-500 ml/min; faza sursă a amestecului gazos cu un conținut de 20-120 ppm hidrogen sulfurat este gestionată de un flux de 2-20 L/min, prin partea interioară a fibrelor capilare. Gazul rezidual este trecut prin separatoarele gaz-lichid (4, 5) iar la punctul de evacuare este împins printr-o trapă de hidroxid de sodiu. Compoziția fazelor gazoase la sursă se obține prin dozarea gazului de matrice (azot, metan, dioxid de carbon) într-un sistem reductor bazat pe reductoare și debitmetre. Sistemul permite ajustările debitului pentru fluxul în care este injectată cantitatea adecvată de hidrogen sulfurat. Pentru omogenizarea amestecului gazos se va utiliza o serpentină capilară de sticlă de 10 metri lungime plus un rezervor de reținere. Parametrii operaționali (pH, pM, debitul și compoziția amestecului gazos) sunt specificați pentru fiecare experiment și un tip de experiment a fost deja repetat de trei-cinci ori (de la caz la caz) pentru a evalua acuratețea maximă.

Determinarea compoziției gazului se face într-un punct situat după serpentina de omogenizare și chiar înaintea trapei de captare a hidroxidului de sodiu, folosind un senzor specific. Validarea rezultatelor se realizează și cu o analiză clară a concentrației ionilor sulfuri în trapa de captare a hidroxidului de sodiu [7].

Eficiența de extracție ($PE\%$) pentru speciile de interes (hidrogen sulfurat) folosind concentrația soluțiilor [8] a fost calculată după cum urmează (1):

$$PE(\%) = \frac{(c_0 - c_f)}{c_0} \cdot 100 \quad (1)$$

unde: c_f – concentrația finală a solutului (hidrogen sulfurat),

c_0 – concentrația inițială a substanței dizolvate (hidrogen sulfurat).

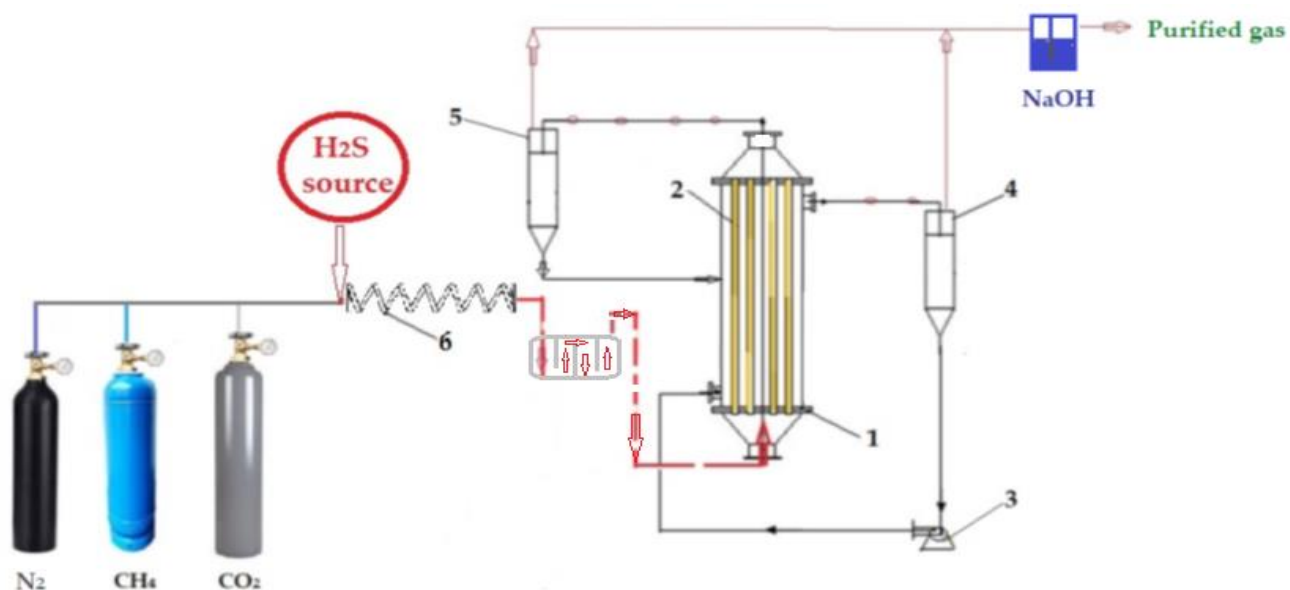


Figura 3. Prezentarea schematică a captării hidrogenului sulfurat din amestecul gazos în instalația de laborator: 1- contactor cu membrană; 2-membrane compozite din fibre goale; 3-pump pentru soluție acidă de soluții de ioni metalici; 4 și 5-separator gaz-lichid; 6-omogenizare.

Măsurătorile au fost validate independent folosind un detector de gaz Oldham (MX 21 Plus Multigas France) echipat cu senzori electrochimici sau H2S Model 3000RS Analyzer (MultiLab LLC, București, România) [9].

Determinarea paralelă a ionilor metalici liberi în faza receptoare se face cu spectrometria de absorbție atomică.

4.1.3. Rezultate și discuții

Separarea recuperativă vizată de acest studiu urmărește purificarea gazelor comune precum azotul, metanul și dioxidul de carbon din hidrogenul sulfurat poluat prin captarea acestuia sub formă de sulfuri de valorizare. Separarea recuperativă se realizează pe soluție acidă din deșeurile generate de industria electronică și electrotehnică cu o cantitate redusă de ioni metalici (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , și/sau Zn^{2+}), în acord cu ecuațiile by (2)-(5).





Membranele compozite utilizate pentru separarea hidrogenului sulfurat sunt preparate prin imersarea fibrei tubulare de polipropilenă într-o dispersie de chitosan într-o soluție de toluen sEPDM urmată de evaporare controlată. Acestea au fost caracterizate morfologic și structural prin diferite metode precum: microscopia electronică cu scanare (SEM), spectroscopie cu infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), analiza spectroscopiei dispersive de energie (EDAX), analiza termică (TG, DSC), analiză termică cuplată cu cromatografie și analiză în infraroșu.

Rezultatele procesului de extracție sunt evaluate prin gestionarea variațiilor parametrilor operaționali pH, pM (pentru faza de recepție) și debitul gazului de matrice și compoziția acestuia (pentru faza sursă).

4.1.3.1. Caracteristicile morfologice și structurale ale membranelor și materialelor membranare

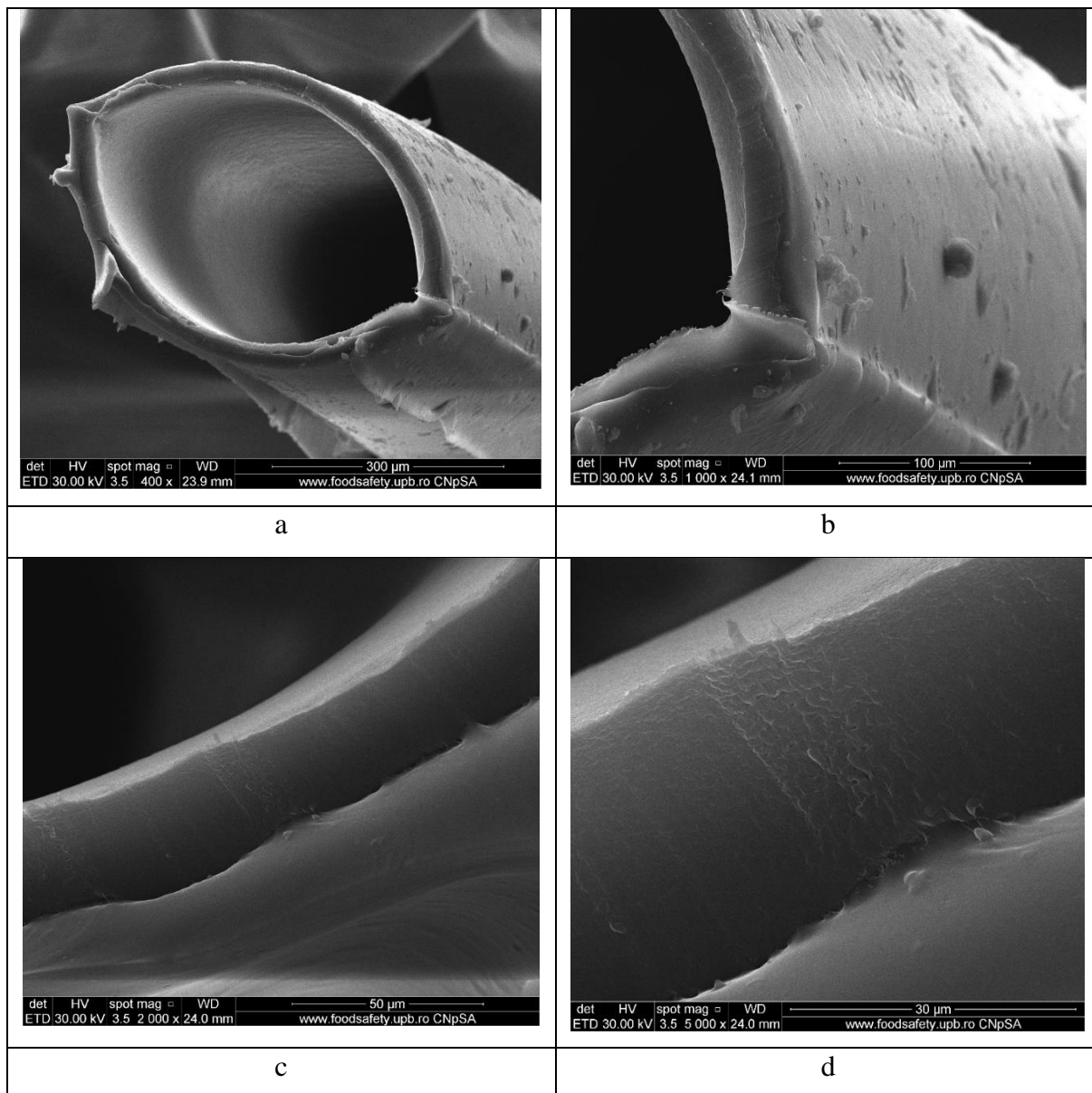
4.1.3.1.1. Microscopia electronica de baleaj (SEM)

Probele de membrană compozită pe bază de chitosan (Chi), terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat (sEPDM) și fibră goală de polipropilenă (PPy) cu o lungime de 3 cm, au fost fracturate în azot lichid și metalizate cu un strat superficial de aur. , pentru a putea examina suprafața și secțiunea membranelor (microscopie electronică cu scanare, SEM) și distribuția elementală pe suprafață (analiza spectroscopică dispersivă de energie, EDAX), analize disponibile pe un sistem Hitachi S4500.

Morfologia membranei compozite (Chi/sEPDM/PPy) este ilustrată în figura 4. În acest fel, imaginea profilului membranei examinată din partea dreaptă la magnitudine scăzută-400x, așa cum este prezentată în Figura 4a, permite să distingă pe exterior și interior. diametrele fibrei situate la aproximativ 300μm.

În figura 4b: pentru magnitudinea -100X am surprins uniformitatea aglomerării depuse cu chitosan superficial și terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat care constă acum într-un strat consistent și activ. Grosimea de aproximativ 30 μm a peretelui de fibre de polipropilenă poate fi măsurată în figurile 4 c și d efectuate la magnitudini de 2000x și respectiv 5000X. Privind fibra de polipropilenă din figurile din partea dreaptă 4a, au fost evidențiate caracteristicile porilor în ceea ce privește dimensiunea și distribuția lor (pentru o

utilizare de magnitudine 10000x-Figura 4e și 40000x -Figura 4f), toate confirmând rezultatele prezentate. în cadrul lucrărilor anterioare [10-12].



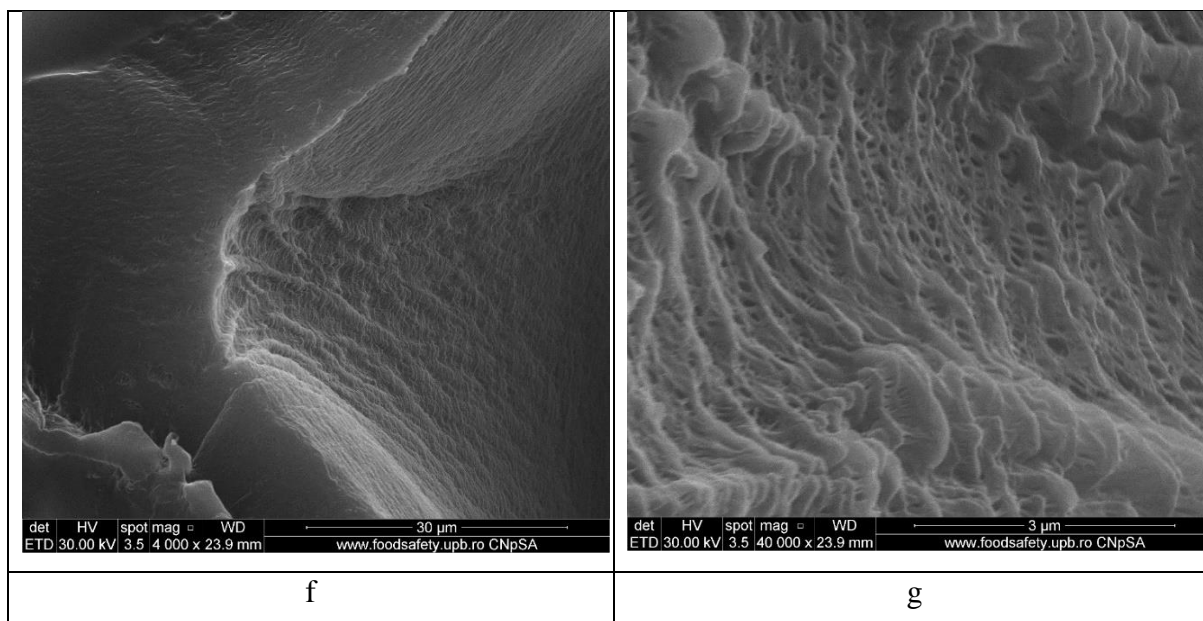


Figura 4. Imagini de microscopie electronică cu scanare (SEM) pentru membranele compozite terpolimer chitosan/sulfonat etilen-propilen-dienă (Chi/sEPDM/PPy): (b), (d) și (f).

În figura nr. 5, accentul este pus pe chitosan și pe stratul de membrană terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat. În acest fel, stratul activ, așa cum este prezentat în partea stângă a imaginii 5a de magnitudine 1000x, ar putea fi scanat spre stânga, astfel încât imaginea este obținută dintr-o perspectivă mai amplă și mai mare (Figura 5b-magnitudine de 10000x) evidențiind Suprafață compusă Chi/sEPDM. Analizând cu precizie stratul de chitosan și terpolimer etilenă-propilenă-dienă sulfonat la o magnitudine de 40000X (Figurile 5c), putem observa plăcile polimerice Chi/sEPDM care au o infrastructură formată dintr-o fază continuă de polimer sulfurat în timp ce dispersia (nanoparticule sferice) este construit de chitosan (Figura 5e magnitudine 50000x).

Datele furnizate de microscopia electronică de scanare (SEM) (Figurile 5) au fost în plus concluzionate utilizând o analiză spectroscopică dispersivă de energie (EDAX), după cum putem vedea în diagrama nr. 6 pentru materialele membranei de suprafață superioară: terpolimer etilenă-propilen-dienă sulfonat (sEPDM) (Figura 6a) și chitosan (Chi)-terpolimer etilen-propilenă-dienă sulfonat (Chi-sEPDM) (Figura 6 b). Cu toate acestea, în spectrele EDAX apar distinct doar atomii de carbon (C), oxigen (O) și sulf (S), în timp ce atomii de azot nu au putut fi subliniați din cauza tehnicii de lucru. Structura activă a stratului a fost de asemenea analizată printr-o spectroscopie în infraroșu plus tehnicile de microscopie.

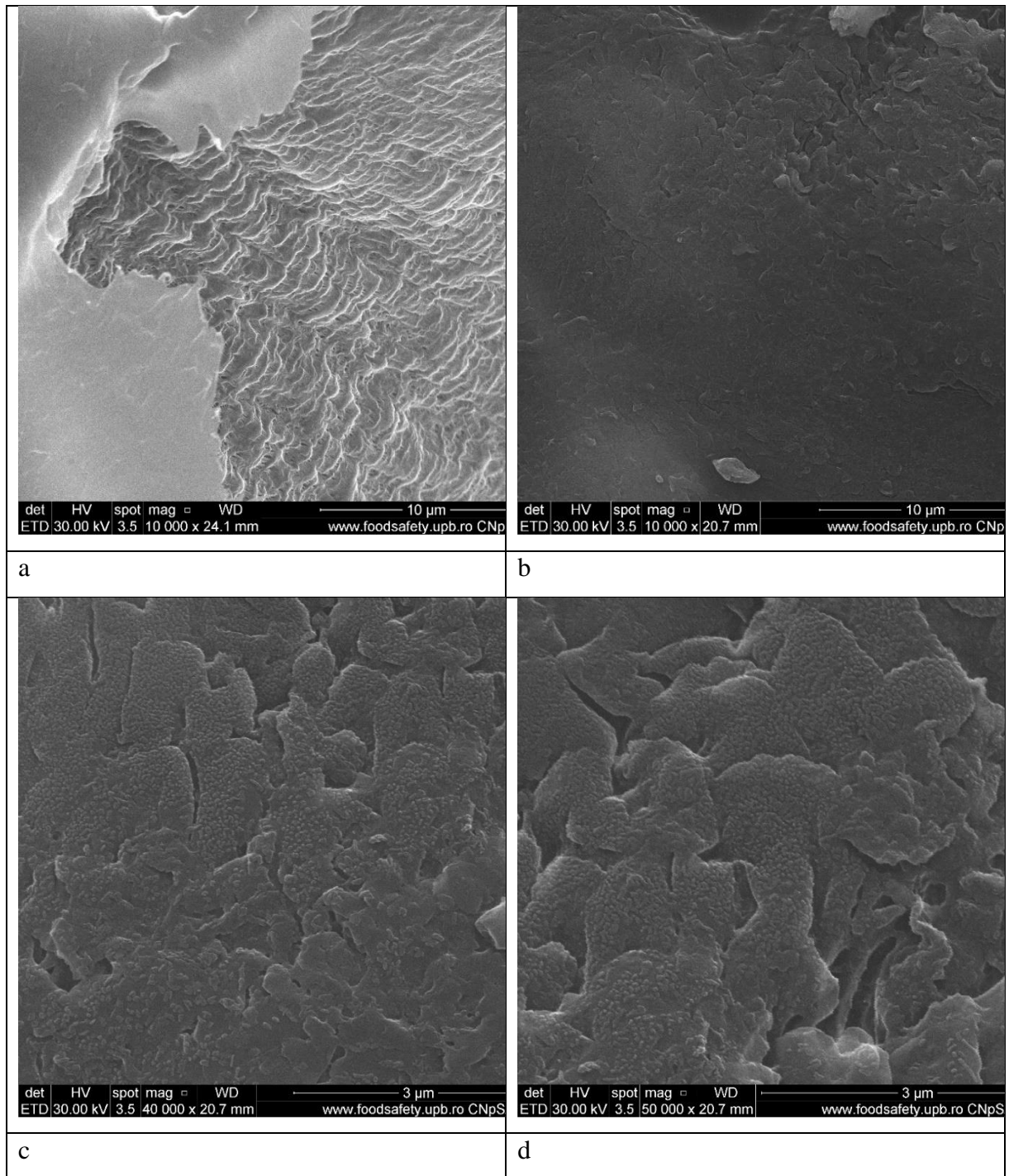
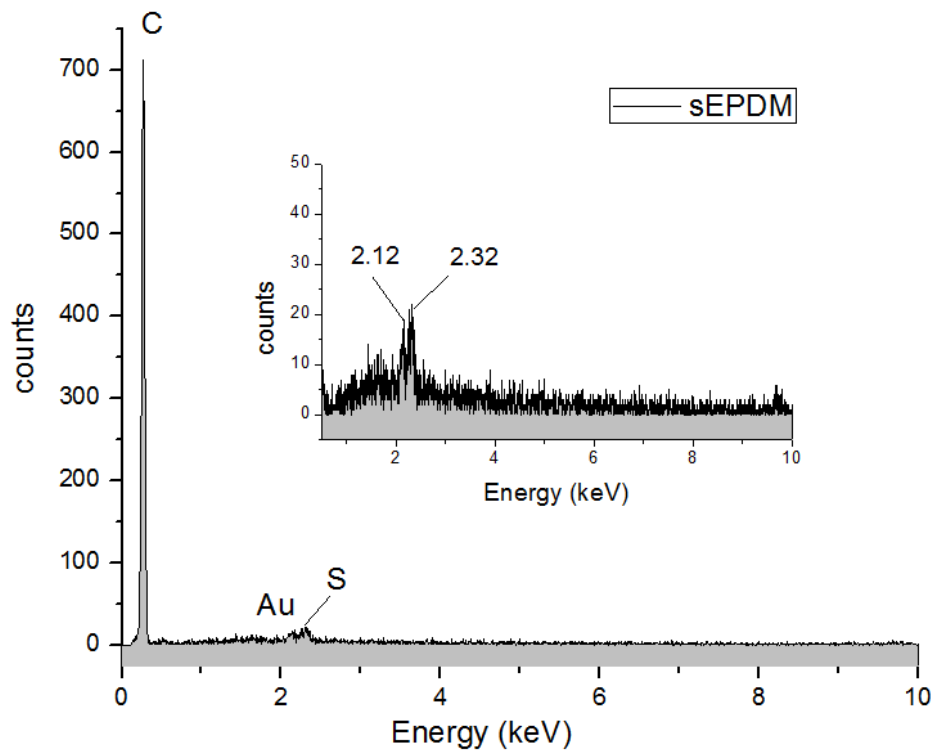
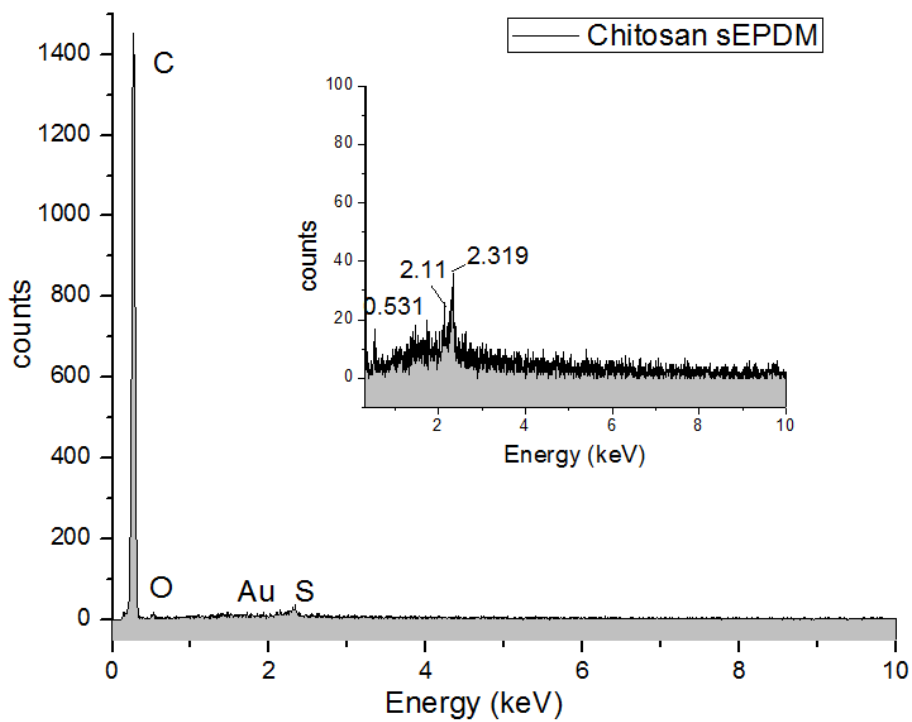


Figura 5. Imagini de microscopie electronică cu scanare a suprafeței superioare (SEM) pentru membranele compozite terpolimer chitosan/etilenă-propilen-dienă sulfonate (Chi/sEPDM/PPy): (b), (d) și (f).



(a)



(b)

Figura 6. Diagrama analizei prin spectroscopie de dispersie energetică (EDAX) pentru materialele membranei: terpolimer etilenă-propilenă-dienă sulfonat (sEPDM) (a); chitosan/membrană terpolimer etilen-propilenă-dienă sulfonată (Chi/sEPDM) (b).

4.1.3.1.2. Caracteristicile membranei spectroscopiei infraroșii cu transformată Fourier (FTIR).

Datele obținute prin utilizarea analizelor elementare (EDAX) au impus un studiu suplimentar în zona infraroșu atât spectrală (FTIR) cât și IRM (microscopie interferențe și reflexivă). Rezultatele acestui studiu au completat informațiile structurale ale membranelor și compoziția suprafeței lor față de membranele eșantionului pe măsură ce au fost pregătite (Figura 2).

Specrele FTIR pentru membranele eșantionului au fost construite: membrane terpolimer etilenă-propilen-dienă sulfonate (sEPDM) și membrane compozite chitosan/etilenă-propilenă-dienă terpolimer sulfonat (Chi/sEPDM) (Figura 7).

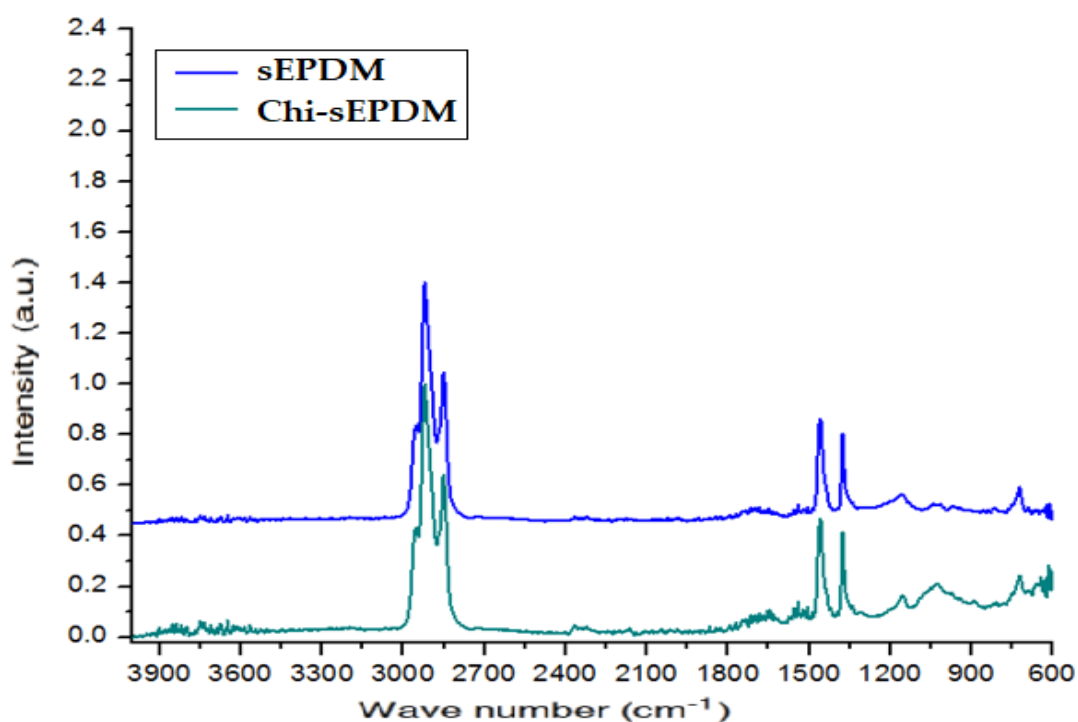
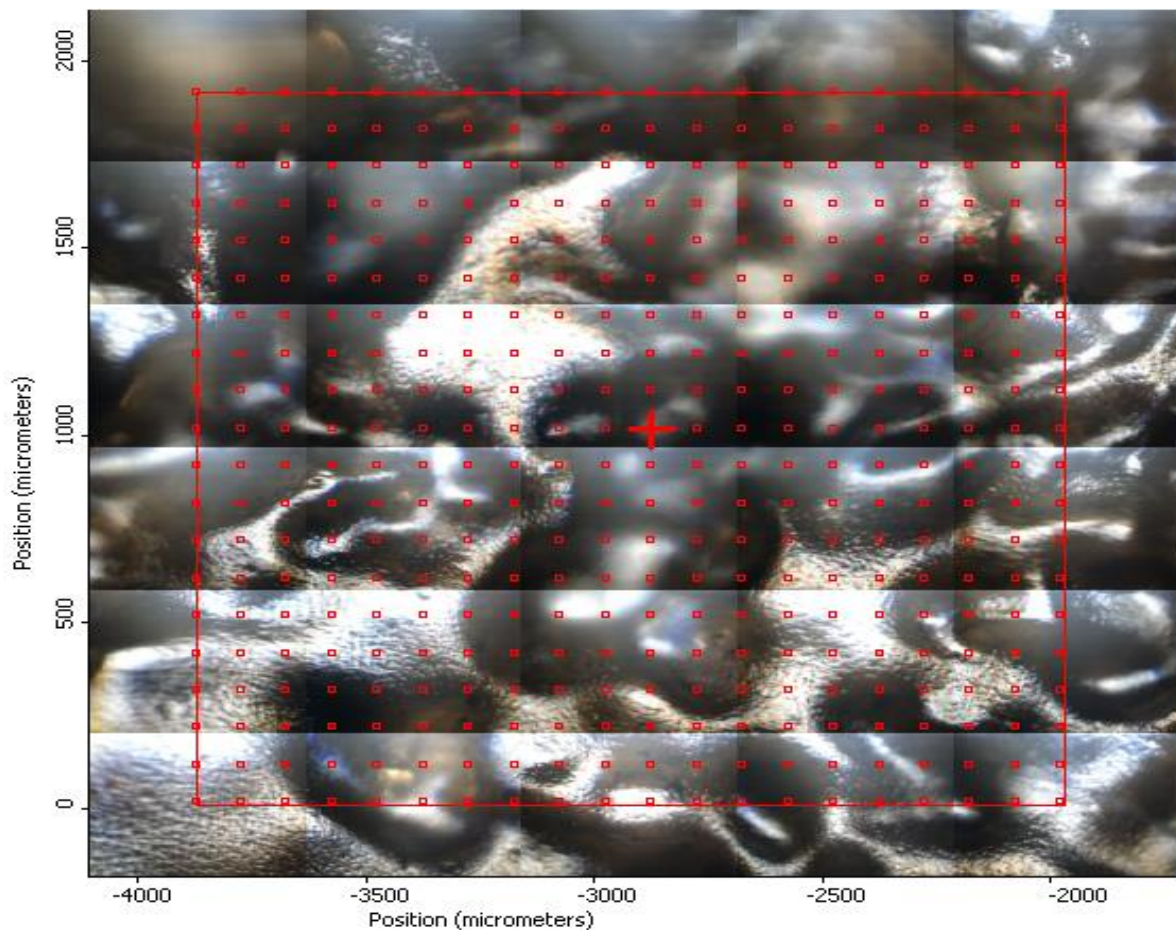


Figura 7. Spectre infraroșu cu transformare Fourier pentru membrane și materiale ale membranei: terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat (sEPDM) și membrană compozită chitosan/etilenă-propilen-dienă terpolimer sulfonat (Chi/sEPDM).

Toate spectrele obținute din figura 7 nu prezintă benzi specifice adecvate analizei datelor prin microscopie cu reflexie în infraroșu (IRM), astfel încât pentru a ne concentra asupra stratului superficial de chitosan/terpolimer etilenă-propilen-dienă sulfonat al membranei compozite, am selectat numărul unei benzi individuale din fiecare interval specific de pe domeniul de 3345 cm⁻¹, 1385 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹, și 728 cm⁻¹.

Diagramele HD-IR așa cum se obține pentru zona membranei compozite (figura 8a) dovedesc o uniformitate spectrală remarcabilă (Figurile 8b-e), materializată într-un spectru de asamblare formal, așa cum este ilustrat în figura 8f. Aceste rezultate arată că stratul superficial examinat este construit aproape în întregime din terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat care acoperă integral membrana compozită, inclusiv nanoparticulele de chitosan prezentate în figurile 5c și 5d. Strat superior de terpolimer etilenă-propilenă-dienă care îmbracă membrana compozită ar putea fi în favoarea procesului de extracție, având în vedere că absența acestuia poate genera implozia particulelor de chitosan.

Acest fenomen este deja evidențiat, înregistrat și studiat în continuare pentru a obține o membrană de testare de chitosan/terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat pe care agregatele de chitosan pot acumula apă în timpul procesului de extracție (dacă sunt expuse la o presiune osmotică) generând astfel degradarea membranei (Figura 8).



a

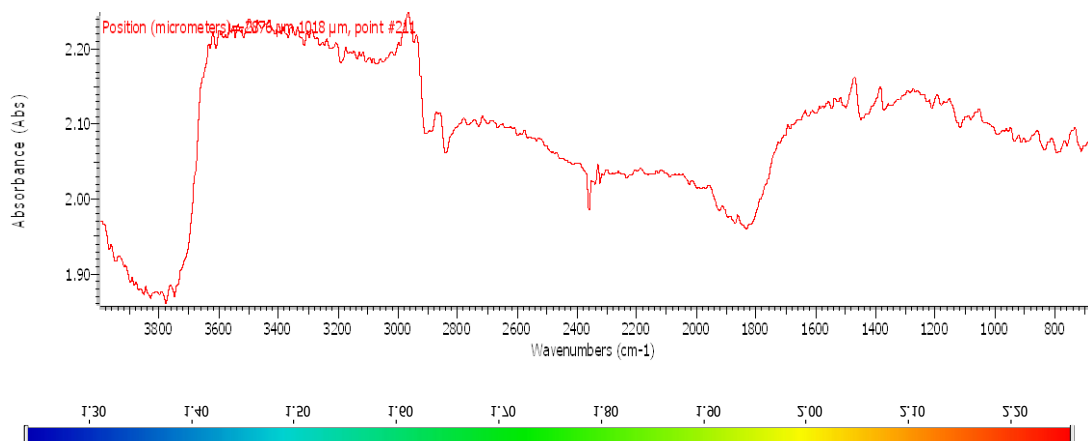
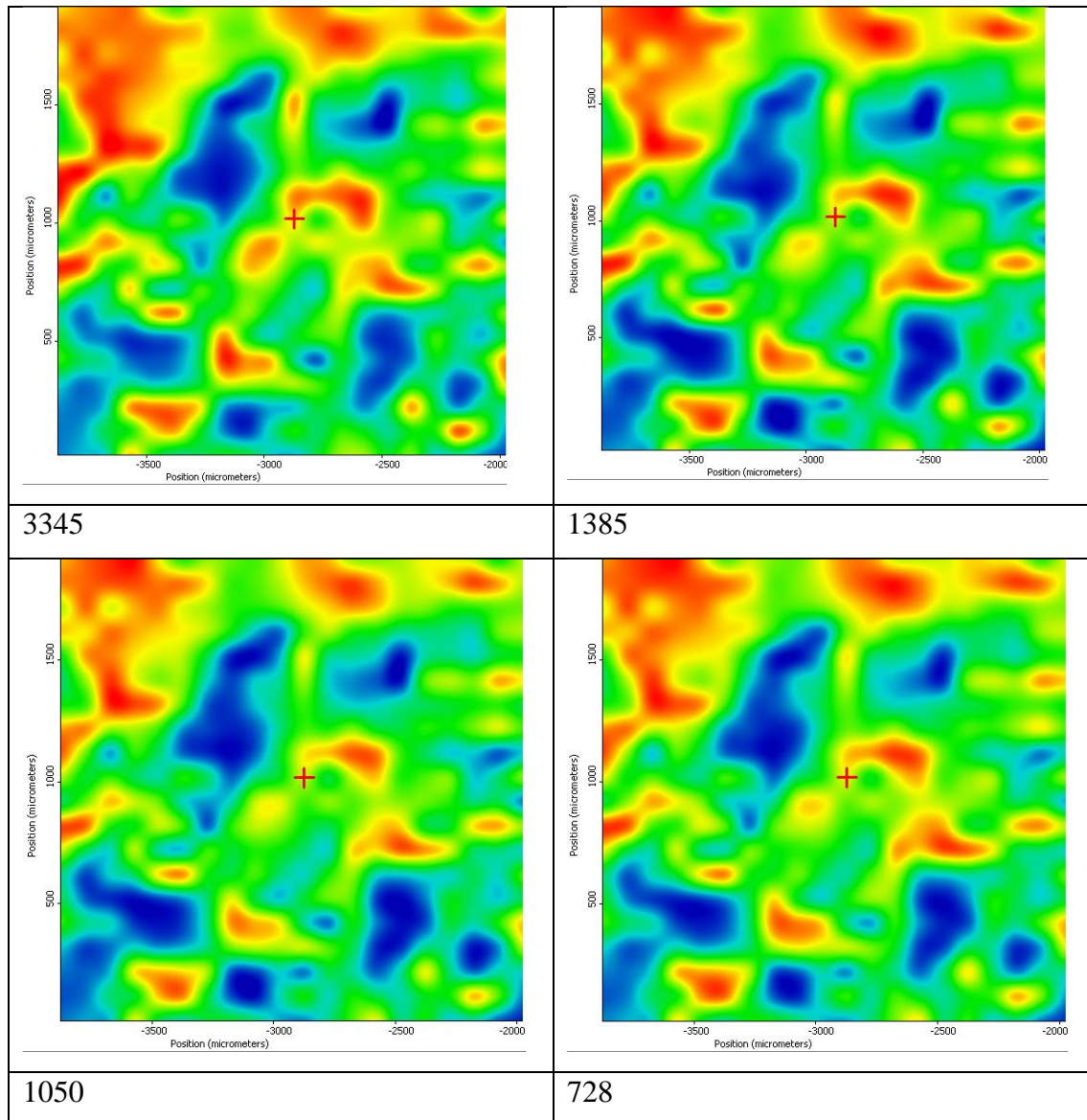


Figura 8. Imagini video (a), hărțile obținute de 2HD-IR la numărul de undă specific (b-e); și spectrul și scalele de culoare asociate cu infraroșu (f) pentru membrana compozită terpolimer etilenă-propilenă/dienă sulfonată chitosan (Chi/SEPDM).

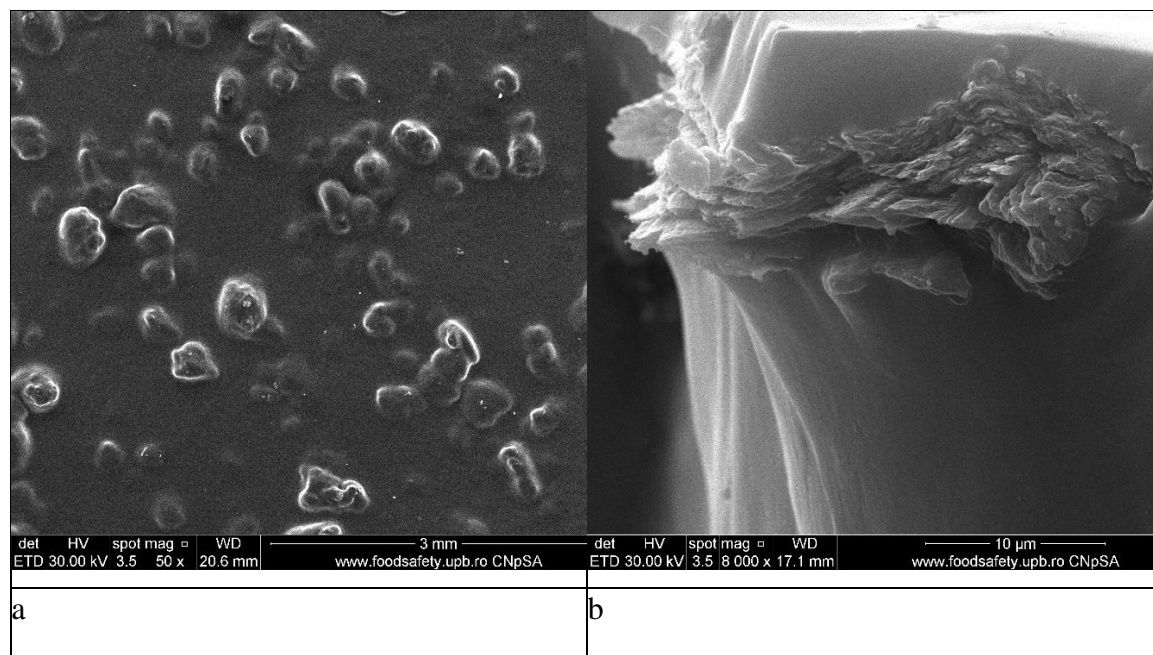


Figura 9. Imagini de microscopie electronică cu scanare (SEM) pentru membranele compozite de testare a terpolimerului chitosan/sulfonat etilen-propilen-dienă (Chi/sEPDM): suprafața superioară (a) și secțiunea transversală (b).

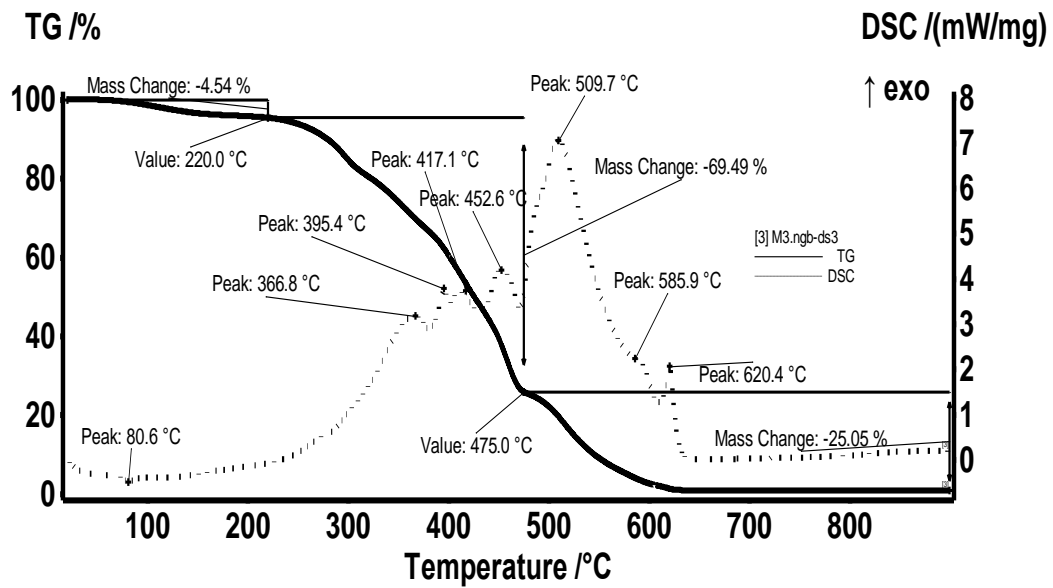
4.1.3.1.3. Caracteristicile termice ale membranelor de testare preparate

Analiza termică complexă a fost efectuată pentru a monitoriza comportamentul termic al membranei pentru a o utiliza în procese la zone de temperatură mai mari decât cea ambientală (interval vizat până la 200°C); aceeași analiză complexă a fost efectuată pentru a valida compoziția membranei compozite chitosan/terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat (interval vizat peste 200°C). Compoziția membranei se face printr-o analiză prin cromatografie gazoasă plus o spectrometrie în infraroșu pe gazele arse epuizate (până la 800 °C).

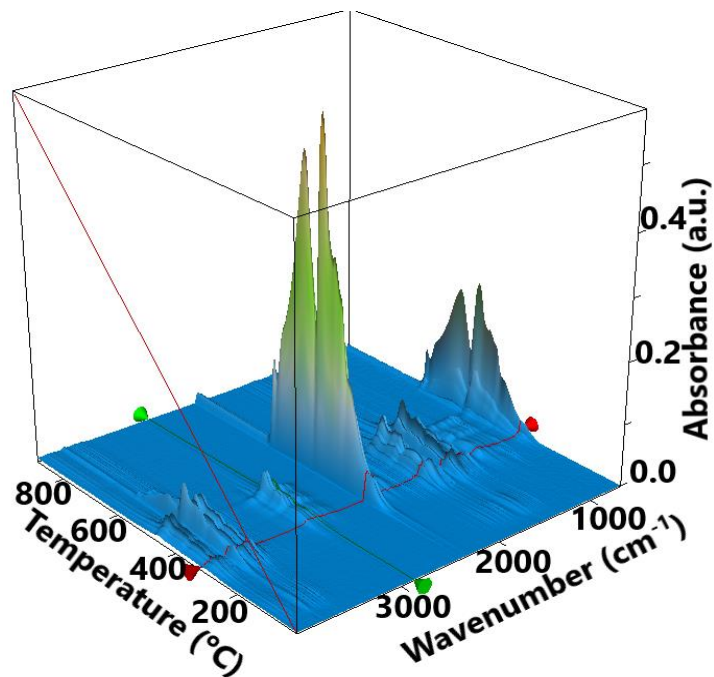
Sonda membranei terpolimer chitosan/etilen-propilen-dienă sulfonat pierde 4,54% până când temperatura atinge o valoare de 220 °C (Figura 10a), în special moleculele de apă și o mică urmă de SO₂, așa cum este indicat de spectrele FTIR (Figura 10b și c). Principalele procese de degradare au intervenit între 220-475 °C când pe profilul DSC sunt înregistrate unele procese exoterme indicând astfel mai multe reacții de oxidare. Cea mai importantă parte a produselor gazoase CO, H₂O, fracțiunile de hidrocarburi și SO₂ sunt îndepărtate în acest interval. Pierderea de masă este de 69,49%. Din cele de mai sus de 475oC, masa carbonică reziduală arde și principalul produs de degradare identificat (utilizare FTIR) este CO₂.

Figura 11 prezintă gazele eliberate, identificate ca traseuri, în timpul creșterii temperaturii probei de examinare la numere de benzi specifice: : dioxid de sulf (SO₂) la 1367

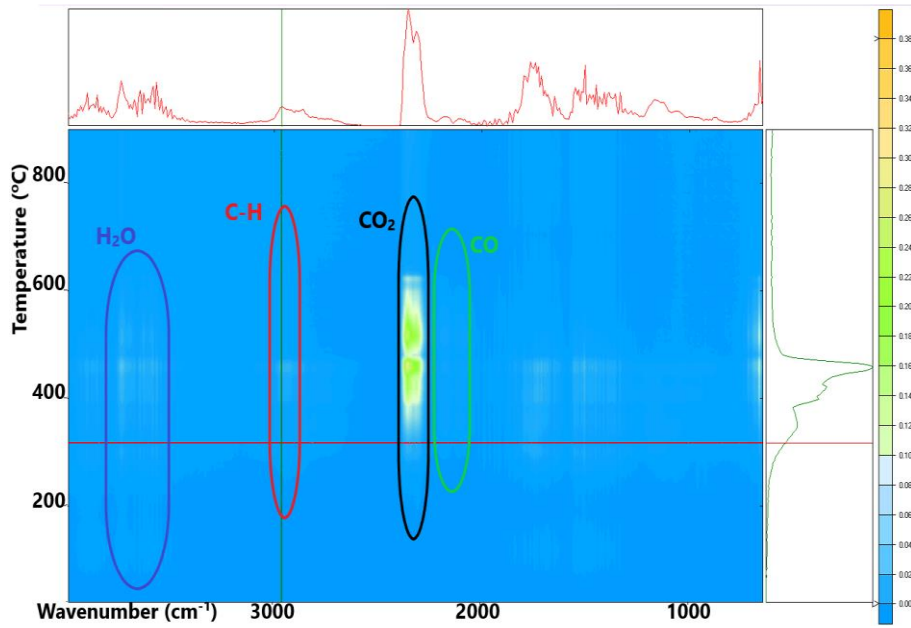
cm^{-1} (Figura 11a), dioxid de carbon (CO_2) la 2355 cm^{-1} (Figura 12b), hidrocarburi la 2964 cm^{-1} (Figura 12c) și apă (H_2O) la 3566 cm^{-1} (Figura 12a).



a

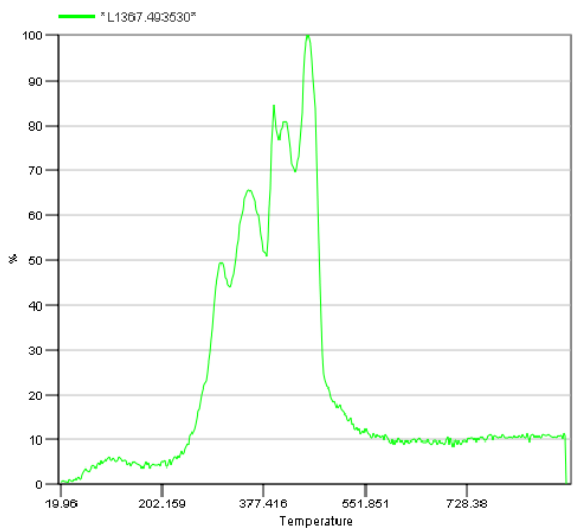


b

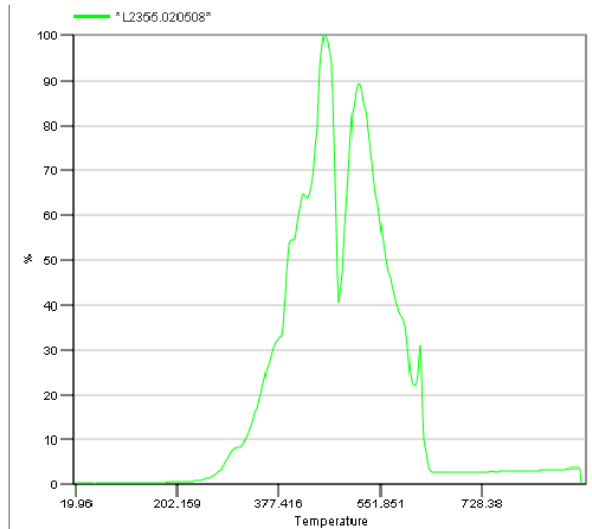


c

Figura 10. Caracteristicile termice ale membranei terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat (sEPDM) (M1): (a) diagramă termică; (b) analiza complexă 3D; (c) Analiză complexă 2D.



(a)



(b)

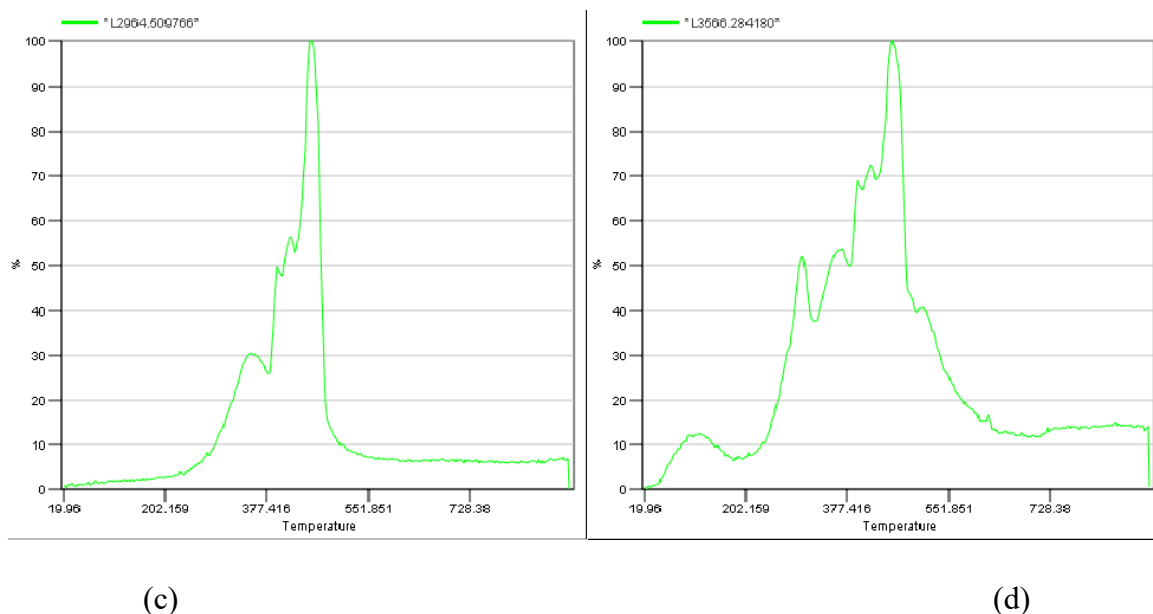


Figura 11. Caracteristicile termice ale membranei terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat (sEPDM) (M₁): (a) diagramă termică; (b) analiza complexă 3D; (c) Analiză complexă 2D.

4.1.3.2. Performanța de extracție pentru separarea hidrogenului sulf cu membrane compozite preparate (Chi/sEPDM/PPy)

Îndepărtarea hidrogenului sulfurat din diferite amestecuri gazoase (aer, biogaz, gaze naturale) este cunoscută prin metode clasice consacrate [12], cum ar fi absorbția pe burete de fier, pelete de oxid de fier, cărbune activ, spălare cu apă, spălare cu NaOH, îndepărtare biologică pe o suprafață. pat filtrant etc. dar si cateva metode moderne elaborate: oxidare chimica, foto-oxidare, oxidare electrochimica, extractie si extragere [13].

În etapele următoare vă prezentăm rezultatele experimentelor pentru o captare concentrată de 20 până la 120 ppm de hidrogen sulfurat din amestecuri gazoase sintetice (azot, metan și dioxid de carbon) care simulează în mod rezonabil situațiile întâlnite în poluarea aerului (ferme, stațiuni de vacanță, depozite de gunoi). depozite), pentru metanul neutru dar și pentru gazele de biosinteză care conțin astfel de compuși în concentrații diferite [14].

Obiectivul studiului este de a elimina hidrogenul sulfurat poluant din fazele sursei gazoase sintetice prin sechestrarea acestora în soluții acide de ioni metalici (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺), astfel încât cationii metalici să fie recuperați sub forme sulfurate în timpul sechestrării hidrogenului sulfurat. Ionii metalici aleși sunt părți obișnuite ale deșeurilor electronice și electrotehnice, așa cum se întemeiază în soluție acidă în timpul degradării lor [15,16].

Procesul de sechestrare a hidrogenului sulfurat se realizează prin extracție cu membrane compozite chitosan/etilen-propilen-dienă sulfonat/terpolimer cu fibre goale de

polipropilenă (Chi/sEPDM/PPy) urmărindu-se următorii parametri ai procesului: concentrația și debitul sursei gazoase. faza, pH-ul (aciditatea) și si pM-ul (concentrația ionilor metalici) ale fazei apoase ionice receptoare. În urma rezultatelor obținute, se propune un mecanism de perfuzie a hidrogenului sulfurat din faze gazoase folosind soluții apoase acide cu conținut de ioni metalici.

4.1.3.2.1. Influența pM a fazei receptoare asupra extracției hidrogenului sulfurat prin membranele compozite (Chi/sEPDM/PPy) din amestecul de gaze sintetice

 } Pentru a urmări influența ionilor metalici ai fazei receptoare asupra hidrogenului sulfurat în timpul procesului de extracție în amestecul de sursă gazoasă sintetică, luăm ajutorul unei instalații prezentate în figura 4 cu următorii parametri ai fazelor de membrană. :

 } membrane compozite chitosan/terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat/polipropilenă cu fibre goale (Chi/sEPDM/PPy), într-un singur modul cu suprafața activă de 1m²;

 } Faza de aprovizionare cu concentrație de 20 ppm de hidrogen sulfurat în azot, metan sau dioxid de carbon;

 } Debit fază sursă: 10 L/min.

 } Faza de primire a 5L soluție acidă (pH 0,5 așa cum se face cu acid azotic cu).

 } Debit de recirculare al fazei receptoare 200 mL/min.

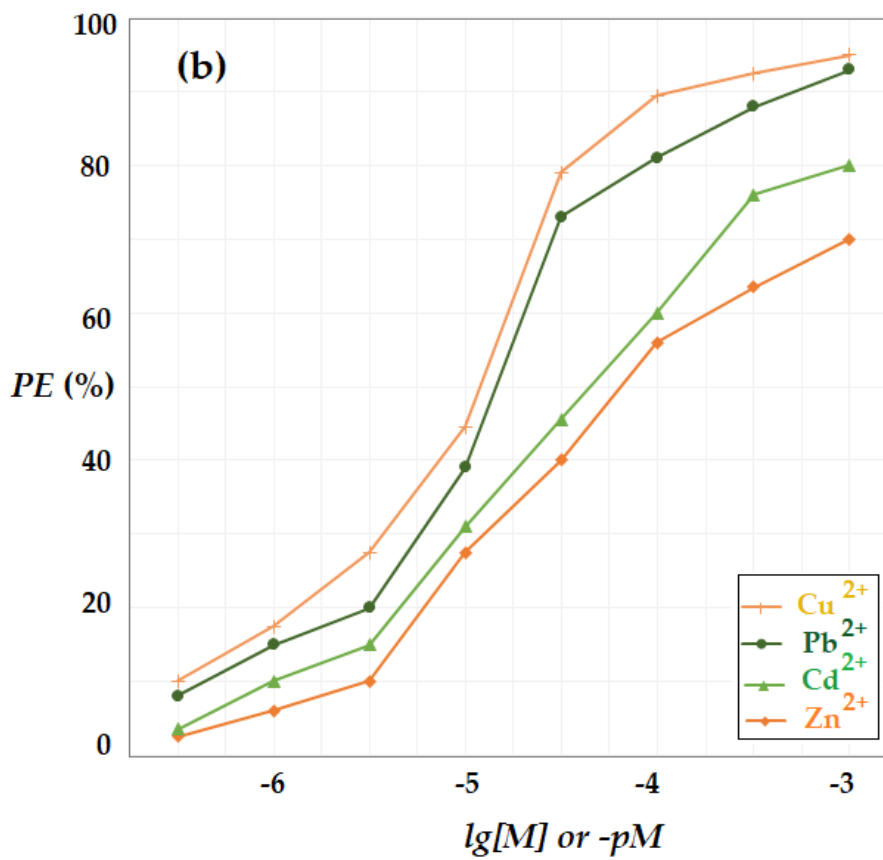
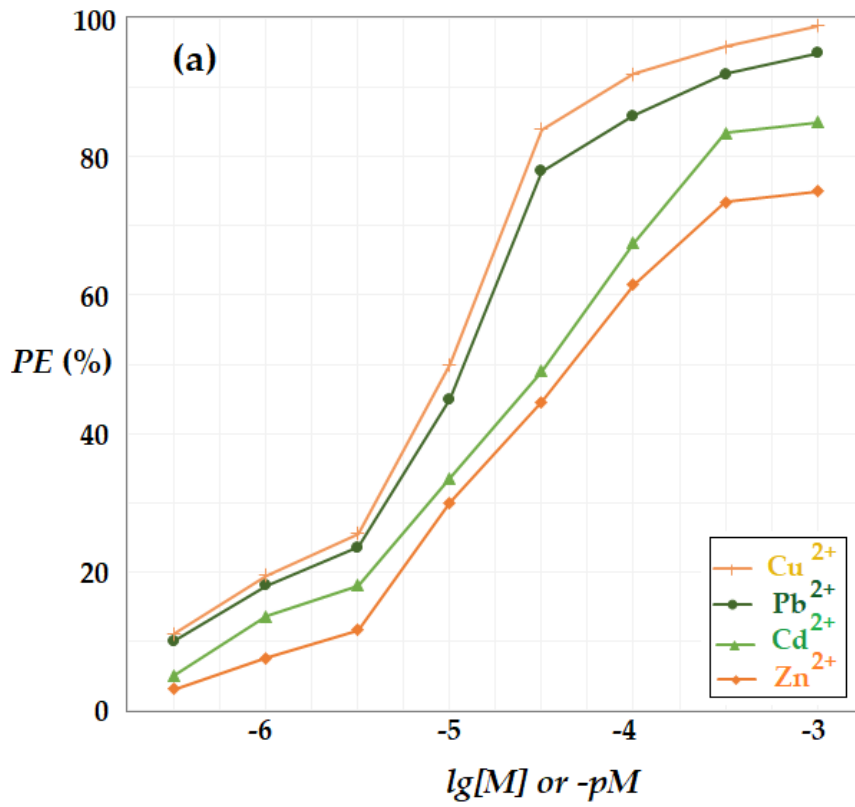
 } Concentrație de ioni metalici de $5 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-3} mol/L (pM=3-7), realizată cu nitrați de ioni metalici;

 } Timp petrecut pentru experimentele de pertrare a hidrogenului sulfurat: 5 ore;

Rezultatele obținute sunt prezentate în fugura 12 și indică o creștere a pertrației hidrogenului sulfurat în același timp cu creșterea ionilor metalici în faza receptoare.

Matricea amestecului gazos cu hidrogen sulfurat influențează eficiența extracției: este semnificativ mai mare pentru azot și metan și mai mică pentru dioxid de carbon pe tot intervalul de concentrații și pentru toți cei patru cationi.

Eficiența de extracție bazată pe compostare în faza receptoare depinde de natura naturii ionilor metalici din soluția receptoare, respectiv descrezând în următoarea ordine : $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.



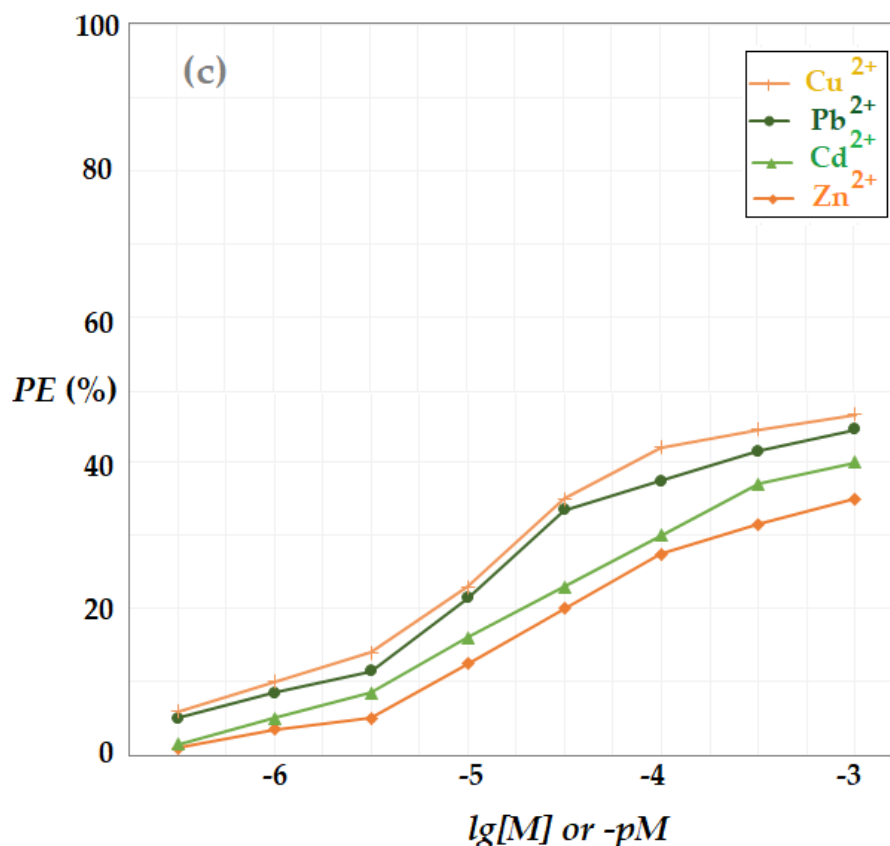


Figura 12. Eficiența de extracție a hidrogenului sulfurat (PE%) față de pM pentru 20 ppm H₂S în amestec de gaz: azot (a); metan (b) și dioxid de carbon (c)

Eficiența de extracție atunci când matricea este dioxid de carbon va fi redusă aproape la jumătate în toate sistemele de lucru studiate, indicând o competiție la nivelul solubilității gazelor în membrana compozită. Prin urmare, sistemul propus de sechestrare a hidrogenului sulfurat necesită o atenție deosebită atunci când în amestecul gazos apar orice specii chimice care interacționează cu orice componente ale membranei compozite chitosan/terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat/fibră goală de polipropilenă.

Din punct de vedere al ionului metalic din soluție, se prefera o valoare apropiată de 10^{-3} mol/L. Această valoare presupune că toate soluțiile chimice care ajung în urma activității de prelucrare a deșeurilor electronice/electrotehnice pot fi luate/considerate fără nicio modificare a pH-ului condiționată de conținutul lor de cationi de mai sus 10^{-4} mol/L.

4.1.3.2.2. Influența pH-ului fazei receptoare asupra extracției hidrogenului sulfurat prin membranele compozite (Chi/sEPDM/PPy) din amestecul de gaze sintetice

Pentru sechestrarea hidrogenului sulfurat în soluții acide cu conținut de toți ionii de cupru, zinc, plumb în membranele compozite, intervalul studiat pentru randamentul de extracție

a fost delimitat între 0,5 și 2,0 de la 0,5 la 0,5 unități. Orice depășire a acestui interval nu a fost luată în considerare pentru prezentul studiu deoarece este cunoscută posibilitatea ca alți ioni să intre ca parte a rațiunilor pentru a precipita cationii (de exemplu ioni hidroxil și carbonați). Parametrii de funcționare ai instalației sunt stabiliți după cum urmează:

Concentrația fazei sursei: 20 ppm

} Debitul de fază al sursei: 2L/min

} Concentrația ionilor metalici din faza receptoare: 10^{-3} mol/L

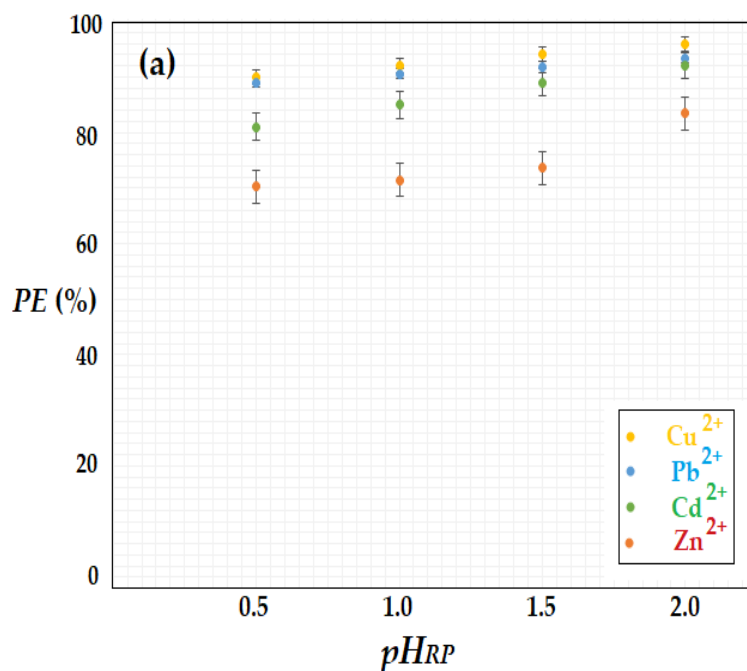
} Debit de recirculare al fazei receptoare: 300mL/min

} Suprafața membranei: 1.0m^2

} Timpul petrecut pentru experimentul cu hidrogen sulfurat: 5 ore.

Rezultatele înregistrate (figura nr. 13) arată o ușoară creștere a eficienței de extracție în timpul creșterii pH-ului, pentru toți cationii studiați. În ceea ce privește concluzia privind separarea recuperatorie a ionilor metalici în același timp cu sechestrarea hidrogenului sulfurat, creșterea pH-ului nu este recomandată deoarece înseamnă fie diluarea sistemului sursei (soluție acidă din industria electronică și electrotehnică), fie o substanță semnificativă. consumul de reactiv de neutralizare.

De asemenea, în cazul amestecurilor gazoase cu conținut de dioxid de carbon, o creștere a pH-ului la valoarea de 5 poate genera un consum de ioni metalici gata să precipite sub formă de hidroxizi sau hidroxicarbonați.



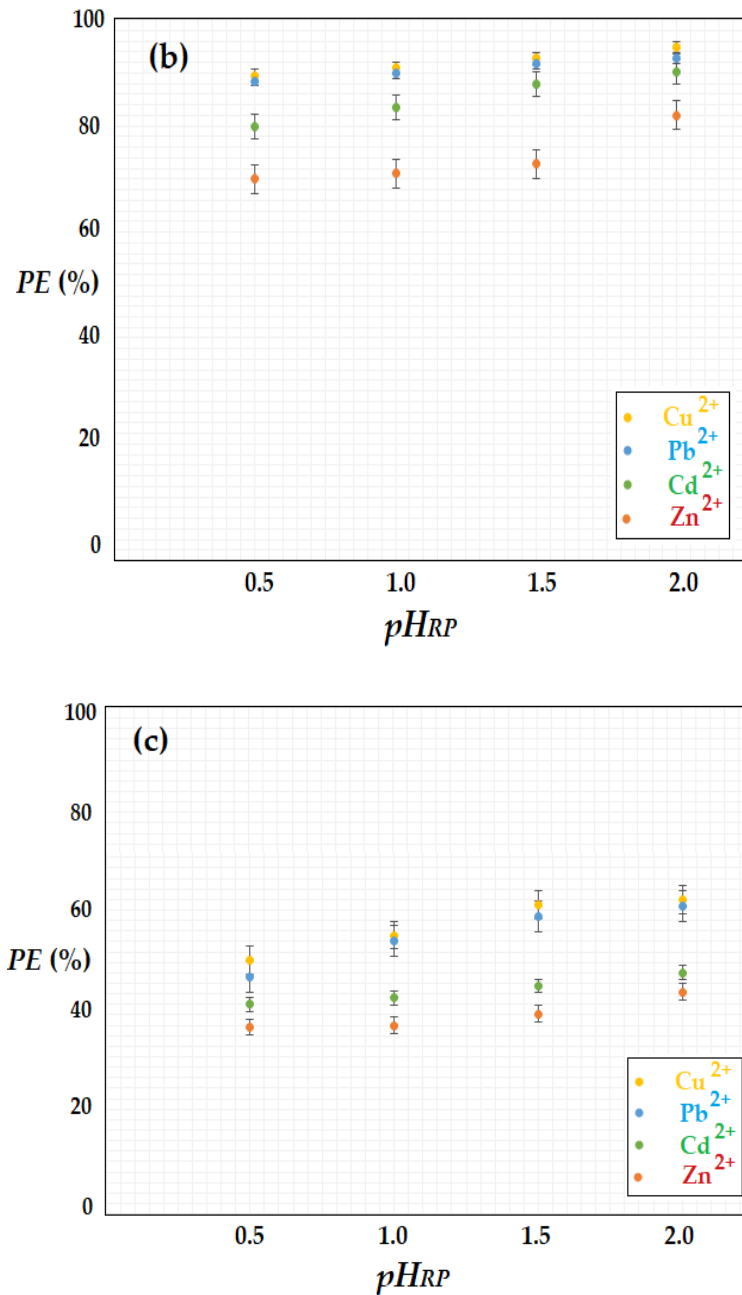


Figura 13. Eficiența de extracție a hidrogenului sulfurat (PE%) față de pH pentru 20 ppm H₂S în amestec de gaze: azot (a); metan (b) și dioxid de carbon (c)

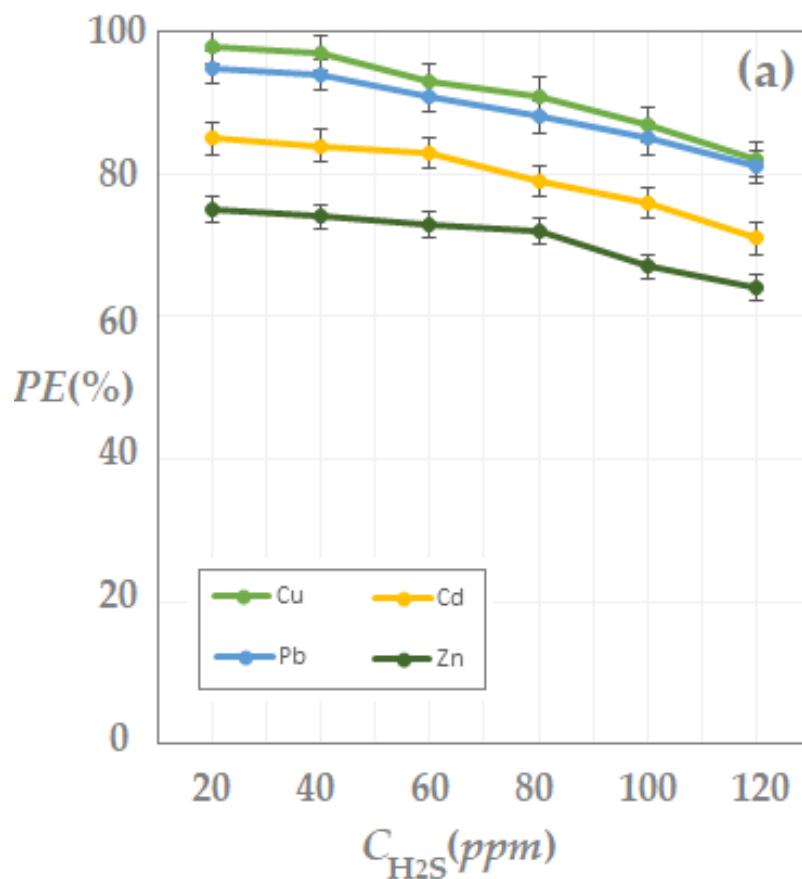
Valoarea crescută a separării pentru amestecurile gazoase a căror matrice este un gaz inert (azot, metan) recomandă utilizarea fazelor receptoare cu conținut de ioni metalici, testul pH-ului și concentrația obținută prin valorificare prin atacul acid asupra deșeurilor electrotehnice.

4.1.3.2.3. *Influența concentrației de hidrogen sulfurat asupra extracției prin membranele compozite (Chi/sEPDM/PPy) din amestecul de gaze sintetice*

Sistemele gazoase vizate de aplicat asupra rezultatelor acestui studiu sunt cele la fel de sărace în emisii de gaze cu conținut de hidrogen sulfurat (incinte populate din zona mofetelor, ferme, depozite de deșeuri municipale, stație de tratare a apelor reziduale). În experimentele de sechestrare a hidrogenului sulfurat sub formă de sulfuri din diferite amestecuri gazoase s-a ales un interval între 20 și 120 ppm.

În timpul experimentelor, instalația din figura nr. 3 a fost gestionată operațional după cum urmează:

- } Debitul fazei sursei: 4L/min
- } Concentrația ionilor metalici din faza de recepție 10^{-3} mol/L la pH 1.0
- } Debit de recirculare al fazei receptoare: 500mL/min
- } Timpul petrecut pentru extragerea hidrogenului sulfurat: 5 ore.



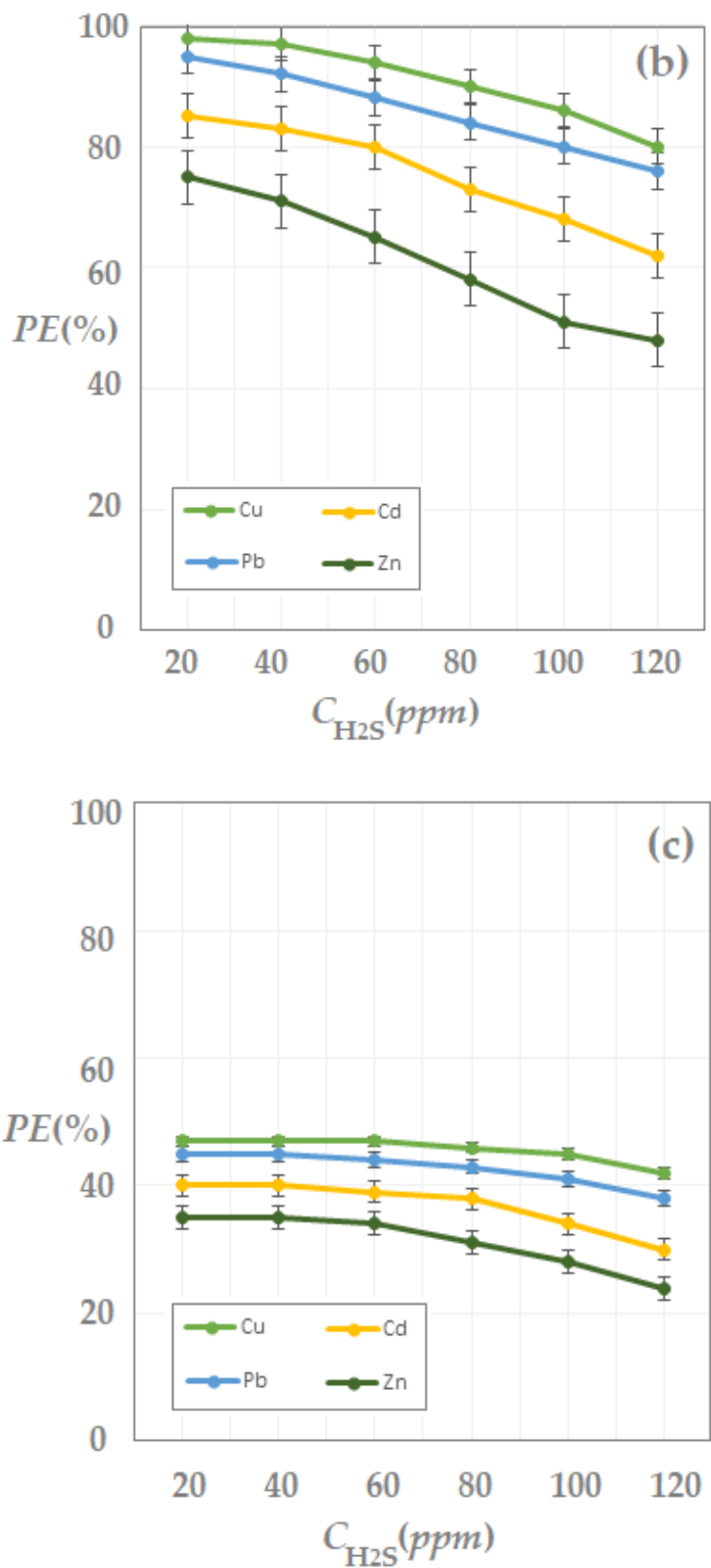


Figura 14. Eficiența de extracție a hidrogenului sulfurat (PE%) față de concentrația de hidrogen sulfurat în amestecul de gaze: azot (a); metan (b) și dioxid de carbon (c)

În figura 14, rezultatele experimentale sunt subliniate și arată o înrăutățire a eficienței de extracție în același timp cu creșterea concentrației de hidrogen sulfurat la alimentare. În condițiile de funcționare se dovedește eficiența de extracție menținută aproape constantă în timpul hrănirii în 20-60 ppm interval. După această limită, scăderea eficienței de extracție este semnificativă cu peste 30% la concentrația de 120 ppm H₂S. Din punct de vedere practic, eficiența separării poate fi menținută dacă se lucrează în două sau trei etape de extracție, dar aceasta necesită o creștere a membranei și deci o creștere a investiției.

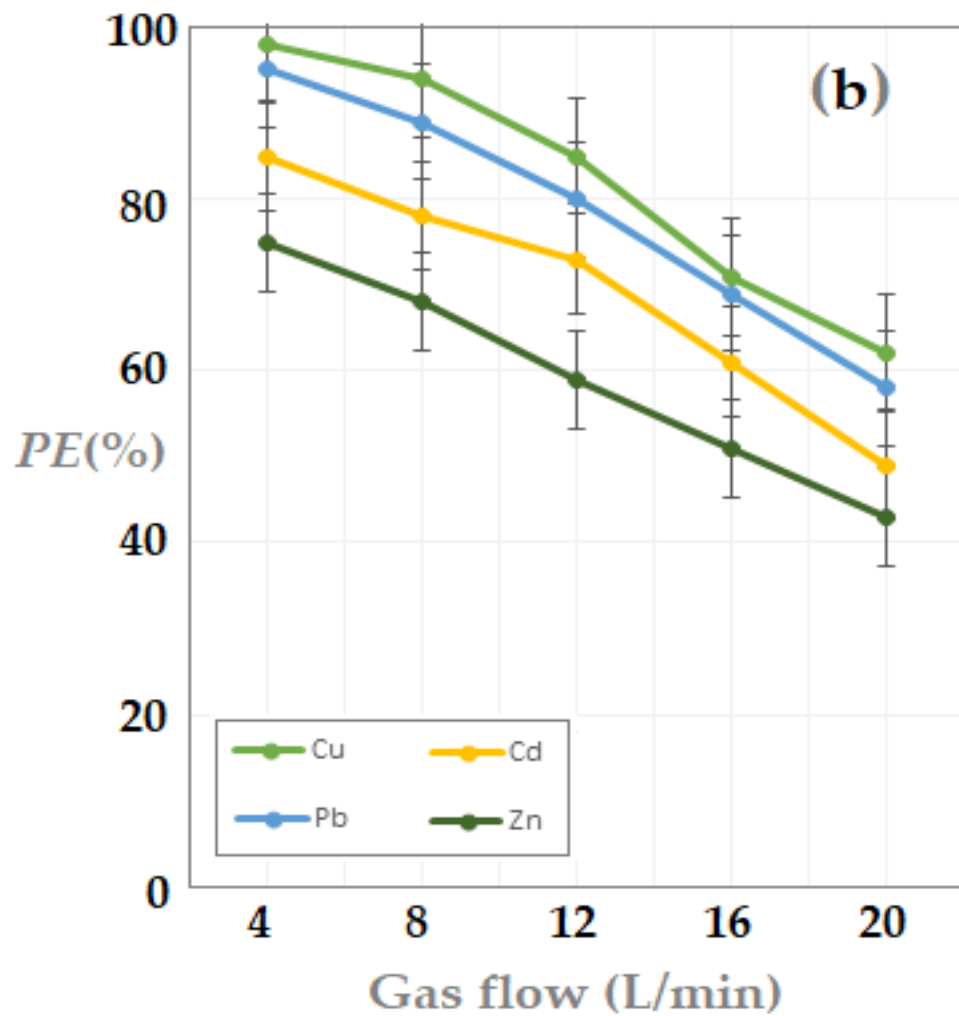
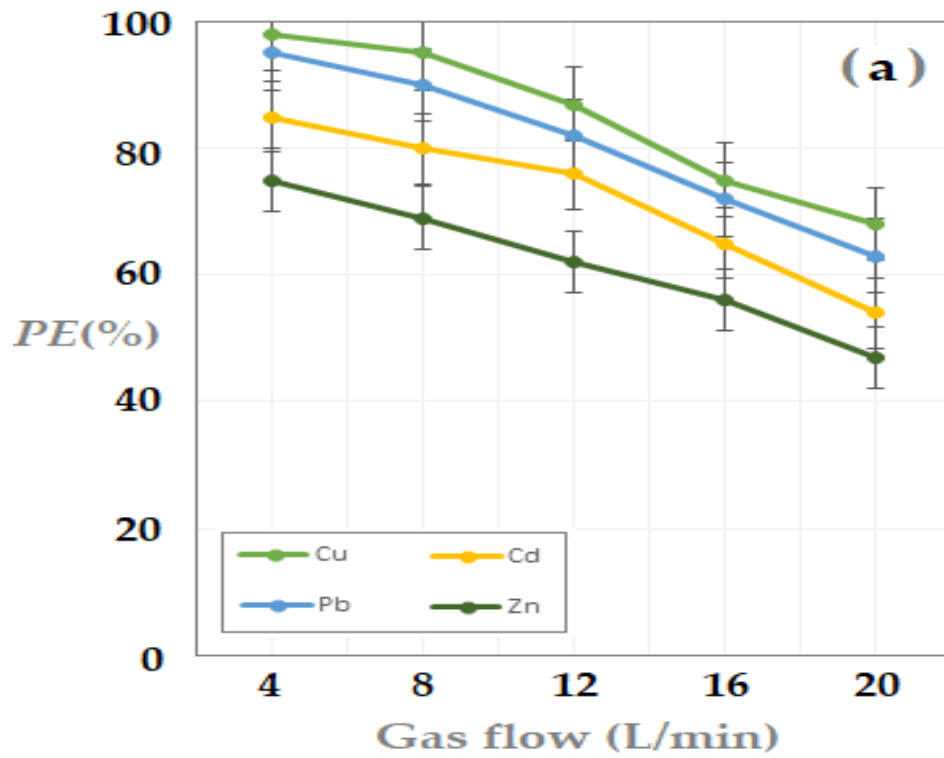
4.1.3.2.4. Influența debitului amestecului de gaze asupra extracției hidrogenului sulfurat prin membranele compozite (Chi/sEPDM/PPy)

Debitul amestecului de gaze sursă reprezintă un parametru important al sucheștrării hidrogenului sulfurat ca sulfuri în mediile acide. Intervalul de debit al amestecului de gaz de sursă ales pentru experiment a fost evaluat pentru posibilitatea de a îmbunătăți calitatea cantității rezonabile de biogaz (instalația casnică a ajuns la 2-20 m³ biogaz/zi, aer în incinte (bucătări, camere de baie), birouri din ferme) sau spații hotelier ospitalitate delimitate bt moffets.

Parametrii operaționali pentru instalarea de extracție a hidrogenului sulfurat în diferite amestecuri gazoase:

- } Concentrația de hidrogen sulfurat în faza gazoasă de sursă 40ppm;
- } Debitul fazei gazoase sursei: 2-20L/min;
- } Concentrația ionilor metalici în faza receptoare 10-3mol/L și pH-ul 1,0;
- } Debitul de recirculare al fazei receptoare: 500mL/min
- } Suprafața membranei: 1.0m²
- } Timpul petrecut pentru extragerea hidrogenului sulfurat: 5 ore.

Pentru toate cazurile studiate, eficiența de extracție a hidrogenului sulfurat din amestecul gazos (azot, metan, dioxid de carbon - Figura 15) scade pe măsură ce creștem debitul de alimentare. La o creștere de 10 ori a debitului de alimentare, eficiența de extracție scade cu aproximativ 40%. Rezultatele demonstrează că pentru a menține eficiența instalației, fie în creșterea suprafeței membranei, fie pentru a funcționa în mai multe etape de extracție, trebuie efectuată.



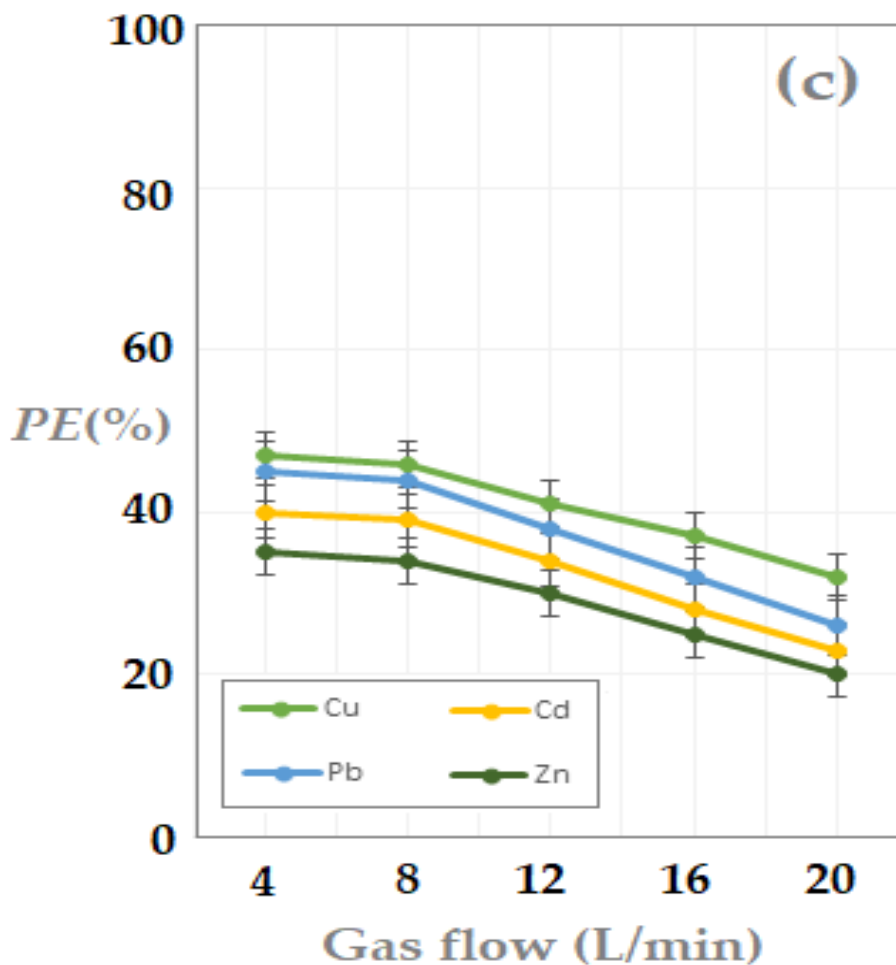


Figura 15. Eficiența de extracție a hidrogenului sulfurat (PE%) față de amestecul de curgere a gazului: azot (a); metan (b) și dioxid de carbon (c)

4.1.3.2.5. *Mecanismul propus de dizolvare a hidrogenului sulfurat prin extracția cu ioni metalici în medii acide prin membrane compozite (Chi/sEPDM/PPy) din amestecuri de gaze sintetice*

Sechestrarea hidrogenului sulfurat sub formă de sulfuri în medii acide de pertracție cu chitosan/membrane compozite terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat/fibră goală de polipropilenă (Chi/sEPDM/PPy) a fost impusă și de necesitatea valorizării tuturor soluțiilor acide cu metale. ioni (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) din studiile deșeurilor industriale.

Principalele aspecte ale soluției tehnice propuse care au apărut în timpul experimentelor:

} Chitosanul reticular (material membranar selectiv) care impregnează membrana suport din fibre goale din polipropilenă.

Optimizarea concentrațiilor pentru ionii metalici și sulfuri pentru a asigura precipitarea sulfurilor metalice și fixarea lor în faza receptoare.

Pentru primul punct provocator care în studiile noastre anterioare a fost parțial rezolvat prin utilizarea polieter eter ceton sulfonat [17,18], solicităm un polimer rezistent cu grupări sulfonate acide puternice de terpolimer etilen-propilen-dienă (sEPDM) care are demonstrat că a fost în beneficiul experimentelor așa cum se arată în figurile 5 și 6.

Pentru cel de-al doilea aspect mai sus menționat a fost realizat studiul experimental, așa cum este prezentat pe parcursul lucrării propriu-zise și ale cărui considerații tehnice sunt rezumate pe scurt în paginile [18,20].

Pentru sulfura grea solubilă de tip MS în soluție de saturare în prezența fazei solide, putem scrie echilibrul eterogen (6):



Anionul S^{2-} cu caracterul său de bază se formează în funcție de pH în speciile chimice HS^- și H_2S ca rezultat al echilibrului (7 și (8):



Cu constanta (7'):

$$K_{a_2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]} = 10^{-13} \quad (7')$$



Cu constanta (8'):
$$K_{a_1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]} \quad (8')$$

În aceste condiții aparente de solubilitate S prin relații (9 sau 9'):

$$S = [M^{2+}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \quad (9)$$

or (11')

$$S = [S^{2-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \right) \quad (9')$$

Utilizand produsul de solubilitate of $K_s = [M^{2+}][S^{2-}]$ (10 or 10') se obtine:

$$S = \sqrt{K_s} \cdot \sqrt{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}} \quad (10)$$

sau:

$$S^2 = K_s(1 + 10^{pK_{a_2}-pH} + 10^{pK_{a_1}+pK_{a_2}+2pH}) \quad (10')$$

care practic poate fi folosit pentru a argumenta influența atât a ionului metalic, cât și a pH-ului asupra eficienței de extracție în condiții normale de lucru bine definite.

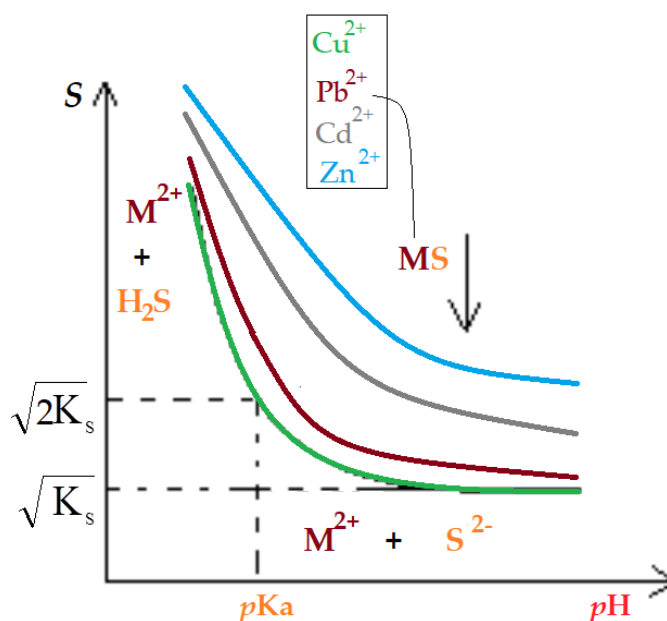
În Figura 16 sunt reprezentate diagramele caracteristice care explică formarea ionilor metalici considerați sulfuri.

În acest fel, atunci când pH-ul scade, stabilitatea sulfurei respectă ordinea:

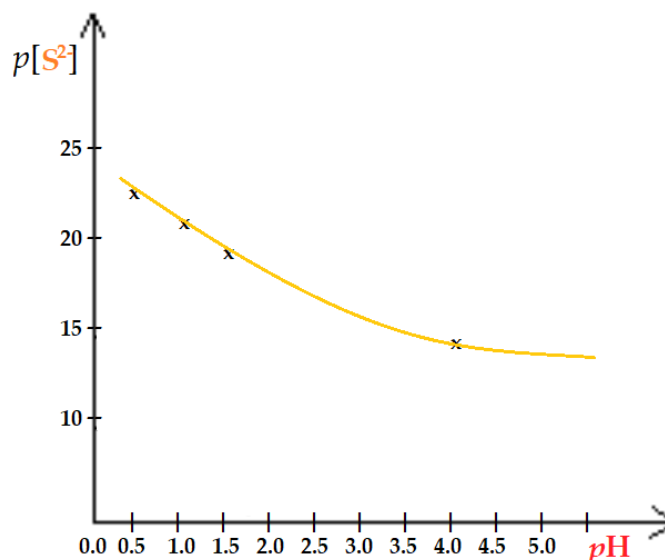


Actually, at an acidic pH, copper sulfide precipitates first followed by the cadmium one than zinc sulfide.

În cazul unei soluții multicomponente, în sistemul de membrană propus putem recupera separat sulfurile ionice metalice în același timp cu sechestrarea hidrogenului sulfurat. Cel mai probabil mecanism de sechestrare a hidrogenului sulfurat sub formă de sulfură în medii acide prin extracție cu chitosan/membrane compozite terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat/polipropilenă cu fibre goale (Chi/sEPDM/PPy) folosind soluții acide cu ioni metalici (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) sunt prezentate în figura no 17.



(a)



(b)

Figura 16. Diagrame ale: solubilitatea metalelor sulfurate (S) față de pH (a) și pS^{2-} față de pH (pe intervalul de interes).

Sechestrarea hidrogenului sulfurat prin pertractie cu membrane compozite chitosan/terpolimer etilen-propilen-dienă sulfonat/fibră goală de polipropilenă (Chi/sEPDM/PPy) are loc în diferite etape:

- Difuzia gazelor din fazele sursei prin suportul membranei din fibra tubulara din polipropilena;
- Concentrarea hidrogenului sulfurat în stratul selectiv de chitosan al membranei compozite în urma unui mecanism de solubilitate-extracție în faza solidă și difuzarea la interfața cu soluția receptoare acidă care deține conținut de ioni metalici.
- solubilitatea hidrogenului sulfurat în fazele receptoare;
- retinerea hidrogenului sulfurat prin precipitare sub forma de sulfura in faza receptoare;

Etapele descrise mai sus justifică atât rezultatele mai bune ale extracției hidrogenului sulfurat din amestecurile de azot și metan, cât și scăderea eficienței de extracție a hidrogenului sulfurat în amestecul pe bază de dioxid de carbon care intră în competiție cu hidrogenul sulfurat din etapa de solubilitate-extracție în stratul activ de chitosan.

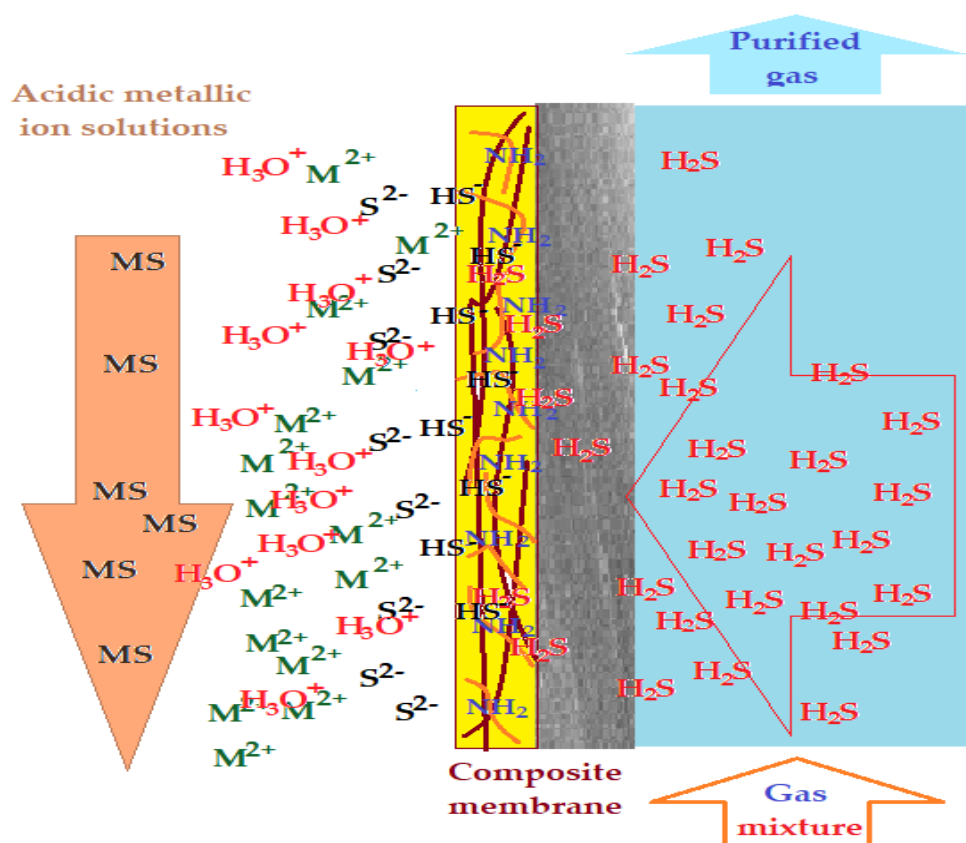


Figura 17. Mecanismul schematic al sechestrării hidrogenului sulfurat prin pertractie cu ioni metalici în medii acide prin membrane compozite (Chi/sEPDM/PPy) din amestecuri de gaze sintetice

Selectivitatea procesului este dată de fapt că, în condițiile acide semnificative, se formează sulfurile metalelor considerate doar și nu corbanțe sau hidroxizi ale acestora. Producții de solubilitate ai ionilor luați în considerare pentru scădat în întregime de acord cu rezultatele experimentelor efectuate separat pe fiecare dintre ioni.

4.1.4. Concluzii

Acest capitol prezintă pregătirea și caracterizarea membranelor compozite pe bază de chitosan (Chi), terpolimer etilenă-propilen-dienă sulfonat (sEPDM) și polipropilenă (PPy) concepute pentru sechestrarea hidrogenului sulfurat. Membranele compozite au fost obținute prin acoperire profundă și evaporare controlată pe membranele din fibre goale din polipropilenă Chi-sEPDM (1:1) în dispersie de toluen. Membranele compozite au fost caracterizate morfologic și structural prin microscopie electronică cu scanare (SEM), spectroscopie cu infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), analiză prin spectroscopie cu dispersie energetică

(EDAX), analiză termică (TG, DSC), analiză termică cuplată cu cromatografie și analiză în infraroșu. Ele au fost caracterizate și din punct de vedere al performanțelor obținute în sechestrarea pertractiei de hidrogen sulfurat în soluții de mediu acide care conțin ioni metalici (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} și/sau Zn^{2+}).

Parametrii operaționali ai pertractiei sunt pH, pM, debitul gazului de matrice și compoziția acestuia. Rezultatele extracției amestecului gazos sintetic (azot, metan, dioxid de carbon) indică o îndepărtare eficientă a hidrogenului sulfurat prin membranele compozite așa cum sunt preparate și reținerea acestuia sub formă de sulfuri. Sechestrarea și separarea recuperativă ca sulfuri în medii acide ajung până la 96% pentru hidrogenul sulfurat scăzând în următoarea ordine: $\text{CuS} > \text{PbS} > \text{CdS} > \text{ZnS}$. Eficacitatea eliminării hidrogenului sulfurat din amestecurile gazoase scade în ordinea azot > metan > dioxid de carbon. Metodele de separare recuperatoare, așa cum sunt realizate, pot consta în continuare într-un mod recuperator de a recupera soluția acidă Cu-Zn sau Pb-Cd din deșeurile din industria electronică și electrotehnică.

Acest capitol a fost creat pe baza articolului

Pașcu, D., Nechifor, A.C., Grosu, V.-A., Oprea, O.C., Tanczos, S.-K., Man, G.T., Dumitru, F., Grosu, A.R., Nechifor, G. Hydrogen Sulphide Sequestration with Metallic Ions in Acidic Media Based on chitosan/sEPDM/ Polypropylene Composites Hollow Fiber Membranes System (2023) **Membranes**, 13 (3), art. no. 350

REFERENCES

- 1 Din, I.S.; Cimbru, A.M.; Rikabi, A.A.K.K.; Tanczos, S.K.; Ticu Cotorcea, S.; Nechifor, G. Iono-molecular Separation with Composite Membranes VI. Nitro-phenol separation through sulfonated polyether ether ketone on capillary polypropylene membranes. *Rev. Chim.* **2018**, 69, 1603–1607.
- 2 Nechifor, A.C.; Pîrțac, A.; Albu, P.C.; Grosu, A.R.; Dumitru, F.; Dimulescu (Nica), I.A.; Oprea, O.; Pașcu, D.; Nechifor, G.; Bungău, S.G. Recuperative Amino Acids Separation through Cellulose Derivative Membranes with Microporous Polypropylene Fiber Matrix. *Membranes* **2021**, 11, 429. <https://doi.org/10.3390/membranes11060429>
- 3 Ghimpusan, M.; Nechifor, G.; Din, I.S.; Nechifor A.C.; Passeri, P.; Application of Hollow Fibre Membrane Bioreactor Instead of Granular Activated Carbon Filtration for Treatment of Wastewater from Car Dismantler Activity. *Mat. Plast.* **2016**, 53(4), 578-584.

- 4 Din, I.S.; Cimbru, A.M.; Rikabi, A.A.K.K.; Tanczos, S.K.; Ticu (Cotorcea), S.; Nechifor, G. Iono-molecular Separation with Composite Membranes VI. Nitro-phenol separation through sulfonated polyether ether ketone on capillary polypropylene membranes. *Rev.Chim.* (Bucharest) 2018, 69(7), 1603-1607 <https://doi.org/10.37358/rc.18.7.6379>
- 5 Dimulescu, I.A.; Nechifor, A.C.; Bărdacă, C.; Oprea, O.; Pașcu, D.; Totu, E.E.; Albu, P.C.; Nechifor, G.; Bungău, S.G. Accessible Silver-Iron Oxide Nanoparticles as a Nanomaterial for Supported Liquid Membranes. *Nanomaterials* **2021**, 11, 1204. <https://doi.org/10.3390/nano11051204>.
- 6 Nechifor, G.; Păncescu, F.M.; Grosu, A.R.; Albu, P.C.; Oprea, O.; Tanczos, S.-K.; Bungău, C.; Grosu, V.-A.; Pîrțac, A.; Nechifor, A.C. Osmium Nanoparticles-Polypropylene Hollow Fiber Membranes Applied in Redox Processes. *Nanomaterials* **2021**, 11, 2526. <https://doi.org/10.3390/nano11102526>.
- 7 Nechifor, A.C.; Goran, A.; Grosu, V.-A.; Pîrțac, A.; Albu, P.C.; Oprea, O.; Grosu, A.R.; Pașcu, D.; Păncescu, F.M.; Nechifor, G.; et al. Reactional Processes on Osmium–Polymeric Membranes for 5–Nitrobenzimidazole Reduction. *Membranes* **2021**, 11, 633. <https://doi.org/10.3390/membranes11080633>.
- 8 Nafliu, I.M.; Al-Ani, H.N.A.; Grosu (Miron) A.R.; Albu, P.C.; Nechifor, G.; Iono-molecular separation with composite membranes. VIII. recuperative aluminium ions separation on capillary polypropylene S-EPDM composite membranes. *Mat. Plast.* **2019**, 56(1), 32-36 <https://doi.org/10.37358/mp.18.4.5064>
- 9 Hancock, J.T. Hydrogen sulfide and environmental stresses, *Environmental and Experimental Botany*, **2019**, 161, 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2018.08.034>.
- 10 Windholz, M., ed. Hydrogen sulfide. In: *Merck index*, 9th ed., **1976**, Rahway, N. J.; Merck & Co. Inc., 633-634.
- 11 Grosu (Miron), A.R.; Nafliu, I.M.; Din, I.S.; Cimbru, A.M.; Nechifor, G. Neutralization with simultaneous separation of aluminum and copper ions from condensed water through capillary polypropylene and cellulose. *U.P.B. Sci. Bull., Series B: Chemistry and Materials Science* **2020**, 82(1), 25-34
- 12 Chircov, C.; Bejenaru, I.T.; Nicoară, A.I.; Bîrcă, A.C.; Oprea, O.C.; Tihăuan, B. Chitosan-Dextran-Glycerol Hydrogels Loaded with Iron Oxide Nanoparticles for Wound Dressing Applications. *Pharmaceutics* **2022**, 14, 2620. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14122620>

- 13 Nechifor, A.C.; Goran, A.; Tanczos, S.-K.; Păncescu, F.M.; Oprea, O.-C.; Grosu, A.R.; Matei, C.; Grosu, V.-A.; Vasile, B.Ș.; Albu, P.C. Obtaining and Characterizing the Osmium Nanoparticles/*n*-Decanol Bulk Membrane Used for the *p*-Nitrophenol Reduction and Separation System. *Membranes* **2022**, *12*, 1024. <https://doi.org/10.3390/membranes12101024>
- 14 Nechifor, G.; Grosu, A.R.; Ferencz, A.; Tanczos, S.-K.; Goran, A.; Grosu, V.-A.; Bungău, S.G.; Păncescu, F.M.; Albu, P.C.; Nechifor, A.C. Simultaneous Release of Silver Ions and 10-Undecenoic Acid from Silver Iron-Oxide Nanoparticles Impregnated Membranes. *Membranes* **2022**, *12*, 557. <https://doi.org/10.3390/membranes12060557>
- 15 Nechifor, G.; Grosu, A.R.; Ferencz, A.; Tanczos, S.-K.; Goran, A.; Grosu, V.-A.; Bungău, S.G.; Păncescu, F.M.; Albu, P.C.; Nechifor, A.C. Simultaneous Release of Silver Ions and 10-Undecenoic Acid from Silver Iron-Oxide Nanoparticles Impregnated Membranes. *Membranes* **2022**, *12*, 557. <https://doi.org/10.3390/membranes12060557>
- 16 Wiheeb, A.D.; Shamsudin, I.K.; Ahmad, M.A.; Murat, M.N.; Kim, J.; Othman, M.R. Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures. *Rev. Chem. Eng.* **2013**, *29*(6), 449-470, DOI: <https://doi.org/10.1515/revce-2013-0017>
- 17 Shah, M.S.; Tsapatsis, M.; Siepmann, J. I. Hydrogen Sulfide Capture: From Absorption in Polar Liquids to Oxide, Zeolite, and Metal-Organic Framework Adsorbents and Membranes, *Chem. Rev.* **2017**, *117*(14), 9755-9803. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00095>
- 18 Atlaskin, A. A.; Kryuchkov, S.S.; Yanbikov, N.R.; Smorodin, K.A.; Petukhov, A.N.; Trubyanov, M.M.; Vorotyntsev, V.M.; Vorotyntsev, I.V. Comprehensive experimental study of acid gases removal process by membrane-assisted gas absorption using imidazolium ionic liquids solutions absorbent, *Sep. Pur. Technol.* **2020**, *239*, 116578. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116578>.
- 19 Rai, V.; Liu, D.; Xia, D.; Jayaraman, Y.; Gabriel, J.-C.P. Electrochemical Approaches for the Recovery of Metals from Electronic Waste: A Critical Review. *Recycling* **2021**, *6*, 53. <https://doi.org/10.3390/recycling6030053>
- 20 Ghimire, H.; Ariya, P.A. E-Wastes: Bridging the Knowledge Gaps in Global Production Budgets, Composition, Recycling and Sustainability Implications. *Sustain. Chem.* **2020**, *1*, 154-182. <https://doi.org/10.3390/suschem1020012>

Part C.

Concluzii generale, originalitatea si perspectivele de cercetare

C1. Concluzii generale

- Teza de doctorat **Methods of eliminating the bad smell generated by industrial production activities** / Metode de eliminare a disconfortului olfactiv generat de activitățile de producție industriale este o contribuție originală la conceperea si utilizarea, in diverse aplicații, unor membrane in separarea compușilor organici poluanți ai mediului.

- Teza de doctorat **Methods of eliminating the bad smell generated by industrial production activities** / Metode de eliminare a disconfortului olfactiv generat de activitățile de producție industriale a urmărit obținerea, caracterizarea si aplicațiile membranelor nanostructurate si aplicațiile acestora.

Teza **Methods of eliminating the bad smell generated by industrial production activities** / Metode de eliminare a disconfortului olfactiv generat de activitățile de producție industriale a constat în studierea preparării si aplicabilității membranelor nanostructurate la separarea unor compuși de organici poluatori.

Elaborarea tezei de doctorat **Methods of eliminating the bad smell generated by industrial production activities** / Metode de eliminare a disconfortului olfactiv generat de activitățile de producție industriale reprezintă, prin excelență, o activitate de cercetare aplicativă, îmbinată cu activitate de cercetare fundamentală. Cercetarea aplicativă se referă la separarea de produși organici si anorganici cu potențial toxic din efluenți lichizi sau gazoși.

Sinteza literaturii de specialitate (**Partea A**) a scos în evidență câteva direcții de cercetare semnificative ale membranelor și proceselor de membrana:

- ✓ Producția industrială conduce împreună cu bunurile necesare societății și reziduurile, dintre care o mare parte sunt emise în atmosferă.
- ✓ Mare parte din materialele emise în atmosferă sunt toxice, dar din fericire au și un miros neplăcut.
- ✓ Astfel, eliminarea substanțelor urât mirositoare din atmosferă contribuie și la îmbunătățirea calității aerului.

- ✓ În această teză de doctorat sunt prezentate o serie de tehnici și metode pentru îndepărtarea substanțelor urât mirositoare sau generarea de substanțe de acest tip: hidrogen sulfurat, mercaptani și fenoli.
- ✓ Printre tehnicile de separare a substanțelor urât mirositoare sunt abordate: membrane lichide, membrane polimerice și compozite.

Rezultatele din **Partea B – a tezei *Methods of eliminating the bad smell generated by industrial production activities*** / Metode de eliminare a disconfortului olfactiv generat de activitățile de producție industriale au următoarele obiective:

Scopul și obiectivele tezei de doctorat

Teza de doctorat „Metode de eliminare a mirosului urât generat de producția industrială” își propune să corecteze mirosul neplăcut generat de activitățile industriale prin metode și tehnici membranare.

Obiectivele specifice

- Identificarea substanțelor urât mirositoare și a celor care pot genera compuși cu miros neplăcut
- Prepararea membranelor polimerice și compozite
- Caracterizarea morfologică, structurală și a performanței de proces a membranelor
- Îndepărtarea hidrogenului sulfurat și a tiolilor din efluenții lichizi și gazoși
- Separarea recuperatoare a hidrogenului sulfurat
- Separarea compușilor fenolici

Partea B experimentală s-a încheiat cu:

Concluziile capitolului 4.1. Sechestrarea hidrogenului sulfurat cu ioni metalici în medii acide cu sistemul de membrane compozite chitosan/sEPDM/polipropilenă cu fibre goale

- ✓ Acest capitol prezintă pregătirea și caracterizarea membranelor compozite pe bază de chitosan (Chi), terpolimer etilenă-propilen-dienă sulfonat (sEPDM) și polipropilenă (PPy) concepute pentru sechestrarea hidrogenului sulfurat.
- ✓ Membranele compozite au fost obținute prin acoperire profundă și evaporare controlată pe membranele din fibre goale din polipropilenă Chi-sEPDM (1:1) în dispersie de toluen. Membranele compozite au fost caracterizate morfologic și structural prin microscopie electronică cu scanare (SEM), spectroscopie cu infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), analiză prin spectroscopie cu dispersie energetică (EDAX), analiză

termică (TG, DSC), analiză termică cuplată cu cromatografie și analiză în infraroșu. Ele au fost caracterizate și din punct de vedere al performanțelor obținute în sechestrarea pertractiei de hidrogen sulfurat în soluții de mediu acide care conțin ioni metalici (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} și/sau Zn^{2+}).

- ✓ Parametrii operaționali ai pertractiei sunt pH, pM, debitul gazului de matrice și compoziția acestuia. Rezultatele extracției amestecului gazos sintetic (azot, metan, dioxid de carbon) indică o îndepărtare eficientă a hidrogenului sulfurat prin membranele compozite așa cum sunt preparate și reținerea acestuia sub formă de sulfuri. Sechestrarea și separarea recuperativă ca sulfuri în medii acide ajung până la 96% pentru hidrogenul sulfurat scăzând în următoarea ordine: $\text{CuS} > \text{PbS} > \text{CdS} > \text{ZnS}$.
- ✓ Eficacitatea eliminării hidrogenului sulfurat din amestecurile gazoase scade în ordinea azot > metan > dioxid de carbon. Metodele de separare recuperatoare, așa cum sunt realizate, pot consta în continuare într-un mod recuperator de a recupera soluția acidă Cu-Zn sau Pb-Cd din deșeurile din industria electronică și electrotehnică.

Concluziile capitolului 4.2. Îndepărtarea compușilor sulfului prin fibre de polipropilenă impregnate cu nanoparticule de argint - derivați de celuloză pentru corectarea mirosului aerului

- ✓ Mirosul neplăcut al aerului din zonele metropolitane este generat de multiple surse ale agenților economici industriali, inclusiv cei care se ocupă cu depozitarea, tratarea și reciclarea diverselor deșeuri. Situația deosebită a zonei metropolitane București a atras atenția prin numeroase abateri de la calitatea aerului, inclusiv miros insuportabil.
- ✓ În acest capitol sunt prezentate aspecte privind posibilitatea corectării mirosului aerului cu ajutorul membranelor de acetat de celuloză impregnate cu argint în fibre de polipropilenă. Acetatul de celuloză folosit este el însuși un deșeu din industria filmului (conține nanoparticule de argint).
- ✓ Membranele impregnate obținute au fost caracterizate morfologic și structural (SEM, HF SEM, EDAX, FTIR, TG, ATD) dar și din punct de vedere al performanței în procesul de reținere a hidrogenului sulfurat și a etanotiolului (ca substanțe țintă generatoare de gaze urât mirositoare).

- ✓ Procesul membranar trebuie folosit pentru a elimina la sursa substanțele țintă (s-au folosit soluții sintetice) deoarece după dispersarea în aer îndepărtarea este dificilă și ineficientă atât tehnic cât și economic.
- ✓ Soluția aleasă pentru proiectarea modulului cu membrană se bazează pe mănunchiuri de fibre impregnate având o suprafață de transfer de masă de 1 m²/mănunchi și 100 m²/m³ la scară (100 de fascicule per unitate de extracție).
- ✓ Rezultatele obținute arată că substanțele țintă pot fi îndepărtate cu o eficiență de peste 95% din soluții sintetice de 50 ppm H₂S sau 25 ppm C₂H₅SH.
- ✓ Fluxul speciilor chimice prin membrane depinde de cantitatea de acetat de celuloză impregnată în fibrele de polipropilenă, de regimul de curgere al fazei sursă și de concentrația de electroliți (NaCl).

Concluziile capitolului 4.3. pH-ul și designul pe alcooli n–alchilici al membranelor lichide în vrac pentru îmbunătățirea transportului și separării derivaților fenolici

- ✓ Pornind de la rezultatele obținute pentru separarea și transportul speciilor chimice într-un modul de permeație cu dispersie de faze apoase, sub formă de picături, în această lucrare am studiat efectul interpunerii sferelor în rotație liberă între picături și faza membranară.. Aceste sfere determină contactul fazelor apoase sub formă de peliculă cu faza membranară a solventului organic.
- ✓ Studiul a fost realizat într-un sistem membranar în care faza sursă de pH variabil constă din derivați fenolici de interes tehnico-economic și de mediu ((PD), 4–nitrofenol (NP), 2,4–diclorofenol (DCP) și 2,4 –dinitrofenol (DNP)), membrana de alcooli n–alchilici (n–octanol și n–decanol) și faza receptoare a soluției apoase cu pH ridicat.
- ✓ Transportul 4-nitrofenolului este determinat atât de diferența de pH dintre fazele apoase, de natura solventului membranar, cât și de natura materialului sferic. Astfel, transportul în care modulul are sfere de sticlă (Gl) este superior celui care utilizează sfere de cupru (Cu), dar mai ales cele din oțel (St). În toate cazurile studiate modulul cu sfere (Ms) are rezultate de transport superioare la modulul cu picături (Md).
- ✓ Eficiența extracției (EE) și transportul 2,4–diclorofenolului (DCP) și 2,4–dinitrofenolului (DNP), studiate în modulul cu sfere de sticlă, arată că cei doi derivați fenolici pot fi separați prin ajustarea pH-ului fazei sursă. La o fază sursă cu caracter acid puternic (pH = 2) cei doi derivați sunt extrași cu rezultate bune (EE>90%), în timp ce la pH în intervalul [4, 6] se pot separa, DCP având o eficiență de separare dublată față de la DNP.

La un pH = 8 al fazei sursei, eficiența extracției se înjumătățește pentru ambii compuși fenolici.

- ✓ Influența materialului sferelor din modulul de extracție sugerează posibilități de control al performanței procesului membranar prin modificarea chimică a suprafeței sferelor, în special a celor din sticlă.

C2. Originalitatea

În cadrul tezei „Metode de eliminare a mirosului urât generat de activitățile de producție industrială” se remarcă următoarele elemente de originalitate:

- Eliminarea mirosului urât al efluenților lichizi sau gazoși cu sisteme inovatoare cu membrane.
- Pregătirea membranelor lichide pe baza de nanodispersii sau cu elemente pentru generarea suprafețelor extinse.
- Obținerea membranelor compozite tip fibra tubulară cu strat activ polimeric sau lichid.
- Separarea hidrogenului sulfurat și a mercaptanilor din efluenții lichizi sau gazoși.
- Sechestrarea hidrogenului sulfurat cu cationi metalici în mediu acid.
- Transportul și separarea fenolilor cu membrane lichide și compozite.
- Utilizarea câmpului magnetic în procesele de transport prin membrane.

C3. Perspective ale cercetării

Rezultatele obținute în cadrul activităților de cercetare pentru teza de doctorat „Metode de eliminare a mirosului neplăcut generat de activitățile de producție industrială” permit dezvoltarea următoarelor direcții de cercetare:

- Diversificarea metodelor de obținere a membranelor lichide și compozite folosind nanodispersii.
- Utilizarea membranelor compozite care conțin particule magnetice pentru a amplifica transportul prin membrane.
- Diversificarea tipurilor de membrane folosite în corectarea mirosului urât din diverse spații și spații casnice.
- Creșterea numărului de substanțe urât mirositoare în separarea și transportul prin membrane.

Dumitru Pascu

Publications list realized on the doctoral research period of the author

- 1. Pașcu, D.**, Nechifor, A.C., Grosu, V.-A., Oprea, O.C., Tanczos, S.-K., Man, G.T., Dumitru, F., Grosu, A.R., Nechifor, G.
Hydrogen Sulphide Sequestration with Metallic Ions in Acidic Media Based on chitosan/sEPDM/ Polypropylene Composites Hollow Fiber Membranes System
(2023) **Membranes**, 13 (3), art. no. 350.
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85151527352&doi=10.3390%2fmembranes13030350&partnerID=40&md5=8b4702f799b78f9435ac4b75fc40ac89> **FI=4.2**
- 2.** Nechifor, A.C., Cotorcea, S., Bungău, C., Albu, P.C., **Pașcu, D.**, Oprea, O., Grosu, A.R., Pîrțac, A., Nechifor, G.
Removing of the sulfur compounds by impregnated polypropylene fibers with silver nanoparticles-cellulose derivatives for air odor correction
(2021) **Membranes**, 11 (4), art. no. 256
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85104179406&doi=10.3390%2fmembranes11040256&partnerID=40&md5=5be715a2f1f0d9e54b9b7f82a349122an> **FI=4.2**
- 3.** Albu, P.C., Tanczos, S.-K., Ferencz, A., Pîrțac, A., Grosu, A.R., **Pașcu, D.**, Grosu, V.-A., Bungău, C., Nechifor, A.C.
pH and Design on n-Alkyl Alcohol Bulk Liquid Membranes for Improving Phenol Derivative Transport and Separation
(2022) **Membranes**, 12 (4), art. no. 365
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85128063528&doi=10.3390%2fmembranes12040365&partnerID=40&md5=1764e7fb93468621a1b2e644929b484d> **FI=4.2**
- 4.** Dimulescu, I.A., Nechifor, A.C., Bărdacă, C., Oprea, O., **Pașcu, D.**, Totu, E.E., Albu, P.C., Nechifor, G., Bungău, S.G.
Accessible silver-iron oxide nanoparticles as a nanomaterial for supported liquid membranes
(2021) **Nanomaterials**, 11 (5), art. no. 1204
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85107868457&doi=10.3390%2fnano11051204&partnerID=40&md5=0162bc7c330cd1f95c5356ad211e6e88> **FI=5.6**
- 5.** Nechifor, A.C., Pîrțac, A., Albu, P.C., Grosu, A.R., Dumitru, F., Dimulescu, I.A., Oprea, O., **Pașcu, D.**, Nechifor, G., Bungău, S.G.
Recuperative amino acids separation through cellulose derivative membranes with microporous polypropylene fiber matrix
(2021) **Membranes**, 11 (6), art. no. 429.
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85108292330&doi=10.3390%2fmembranes11060429&partnerID=40&md5=7ffe6c5e3e7c42a638dc5ac9556eb9cf> **FI=4.2**
- 6.** Cimbru, A.M., Rikabi, A.A.K.K., Oprea, O., Grosu, A.R., Tanczos, S.-K., Simonescu, M.C., **Pașcu, D.**, Grosu, V.-A., Dumitru, F., Nechifor, G.
pH and pCl Operational Parameters in Some Metallic Ions Separation with Composite Chitosan/Sulfonated Polyether Ether Ketone/Polypropylene Hollow Fibers Membranes
(2022) **Membranes**, 12 (9), art. no. 833, .

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85138679306&doi=10.3390%2fmembranes12090833&partnerID=40&md5=d031f6f27f916e8602e9300e31b73a63>

7. Nechifor, A.C., Goran, A., Grosu, V.-A., Pîrțac, A., Albu, P.C., Oprea, O., Grosu, A.R., **Pașcu, D.**, Păncescu, F.M., Nechifor, G., Tanczos, S.-K., Bungău, S.G.

Reactional processes on osmium–polymeric membranes for 5–nitrobenzimidazole reduction (2021) **Membranes**, 11 (8), art. no. 633, .

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85113198624&doi=10.3390%2fmembranes11080633&partnerID=40&md5=5cf8f2c2a23f79a6631ac16f9551babb> **FI=4.2**

8. Cotorcea, S., Dimulescu, I.A., **Pașcu, D.**, Bărdacă, C., Nechifor, G., Pîrțac, A.

Membranes based on cellulose acetate recovered from cinematographic films for protein retention (2021) **UPB Scientific Bulletin**, Series B: Chemistry and Materials Science, 83 (4), pp. 43-54.

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85121846936&partnerID=40&md5=e15fae51155ad7d53fd314e6d8759948> **FI=0,5**