



MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI

B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, www.upg-ploiesti.ro

Telefon +40 244 573 171

Fax +40 244 575 847



INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE
DOCTORAT - UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – INGINERIE CHIMICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII PRIVIND EVALUAREA ȘI TRATAREA
COMPUȘILOR POLUANȚI DIN INDUSTRIA DE RAFINARE A
PETROLULUI ÎN VEDEREA PĂSTRĂRII CALITĂȚII AERULUI

Conducător științific:

Prof. univ. dr. ing. Ion ONUȚU

Doctorand:

Ing. Mia-Nuța STANCU(SANDA)

PLOIEȘTI

2024



MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, www.upg-ploiesti.ro
Telefon +40 244 573 171 Fax +40 244 575 847



INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE
DOCTORAT - UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – INGINERIE CHIMICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII PRIVIND EVALUAREA ȘI TRATAREA
COMPUȘILOR POLUANȚI DIN INDUSTRIA DE RAFINARE A
PETROLULUI ÎN VEDEREA PĂSTRĂRII CALITĂȚII AERULUI

CONTRIBUTIONS TO THE EVALUATION AND TREATMENT
OF POLLUTANTS FROM THE PETROLEUM REFINING
INDUSTRY TO THE MAINTENANCE OF AIR QUALITY

Rezumat teză de doctorat

Conducător științific:

Prof. univ. dr. ing. Ion ONUȚU

Doctorand:

Ing. Mia-Nuța STANCU(SANDA)

Comisia de doctorat:

Nr. Decizie 213 din 26.02.2025

Președinte	Șef lucr. univ.dr. ing. Cristina Maria DUȘESCU-VASILE	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Conducător științific	Prof. univ. dr. ing. Ion ONUȚU	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Referent oficial	Prof. univ. dr. ing. Ioan MĂMĂLIGĂ	de la	Universitatea Tehnica Gheorghe Asachi din Iași
Referent oficial	Prof. univ. dr. ing. Tiberiu Dinu DANCIU	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica din București
Referent oficial	Prof. univ.dr. ing. Dorin BOMBOȘ	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești

CUPRINS

CAPITOLUL 1. INTRODUCERE	1
1.1. Scopul și oportunitatea tezei	1
1.2. Stadiul actual al cunoașterii temei investigate.....	3
1.2.1. Poluanții atmosferici	3
1.2.2. Surse și tipuri de emisii în rafinării și industria petrochimică.....	4
1.3. Obiectivele tezei.....	5
1.4. Structura și volumul tezei	6
PARTEA I – STUDIU DOCUMENTAR.....	8
Capitolul 2. Stadiul actual al cunoașterii privind identificarea și monitorizarea poluanților din rafinării.....	8
2.1. Date generale privind emisiile poluante din rafinării. Cadru legislativ național	8
2.2. Aspectele legislative privind calitatea aerului și evaluarea nivelului de miros	9
2.3. Reglementări pe plan național.....	9
2.4. Emisii industriale.....	9
2.5. Reglementări referitoare la nivelul de miros	9
2.6. Principalele tipuri de poluanți fluizi investigați	10
2.7. Probleme urbane recente legate de particulele în suspensie din municipiul Ploiești, România	10
2.8. Studiul concentrațiilor de benzen și impactul asociat în municipiul Ploiești	11
2.9. Poluarea cu hidrogen sulfurat în municipiul Ploiești	11
Capitolul 3. Adsorbanti, tehnologii de tratare pentru reducerea emisiilor de compuși organici volatili și de alți poluanți	12
3.1. Introducere	12
3.2. Materiale poroase pentru adsorbția COV.....	14
3.2.1. Materiale pe bază de carbon	14
3.2.1.1. Cărbune activ	14
3.2.1.2 Biocărbune	14
3.3. Mecanismul de interacțiune adsorbat-adsorbant	15
3.3.1. Adsorbția fizică.....	15

3.3.2. Adsorbția chimică	16
3.4. Tehnici de modificare pentru optimizarea adsorbției COV	17
3.4.2. Modificări chimice	17
3.4.2.1. Tratamentul acid	17
PARTEA II - CONTRIBUȚII PERSONALE	188
Capitolul 4. Metodologia cercetării. Materiale, metode, tehnici experimentale și aparatura de cercetare	188
4.1. Metodologia aferentă studiului de monitorizare și analiză a concentrațiilor de particule în suspensie	18
4.1.1. Zona de studiu Ploiești	18
4.1.3. Sisteme de monitorizare și instrumentație	18
4.2. Metodologia aferentă studiului de monitorizare și analiză a concentrațiilor de benzen	20
4.2.2. Sistemul de monitorizare și analiza datelor	21
4.2.4. Analiză statistică și modelare geospațială	21
4.2.5. Modelarea dispersiei concentrațiilor de benzen înregistrate în zona Ploiești prin folosirea modelului HYSPLIT	22
4.3. Metodologia aferentă studiului de monitorizare și analiză a concentrațiilor de H ₂ S	22
4.4. Metodologia studiului experimental de adsorbție a toluenului / butanolului	23
4.4.1. Aparatura pentru preparare și caracterizare adsorbanti	23
4.4.2. Metode de caracterizare a adsorbantilor	23
Capitolul 5. Evaluarea poluării atmosferice în municipiul Ploiești	23
5.1. Evaluarea poluării atmosferice în municipiul Ploiești cu particule în suspensie	23
5.2. Evaluarea poluării atmosferice în municipiul Ploiești cu benzen	24
5.2.1. Diferențele dintre diferitele locații ale municipiului și suburbiile sale	24
5.2.2. Diferențele dintre ani bazate pe seria temporală agregată (2019-2021)	24
Capitolul 6. Studiu experimental de reducere a emisiilor de hidrocarburi aromatice	26
6.1. Prepararea și condiționarea biocărbunelui din sămburi de struguri	26
6.1.2. Aparatura de lucru și modul de lucru	27
6.1.3. Experimentări de obținere a biocărbunelui din sămburi de struguri pentru teste de adsorbție a compușilor aromatici	27

6.1.3.1 Preparare adsorbant cu cărbune din semințe de struguri fără pretatament.....	27
6.1.3.2. Preparare adsorbant cu cărbune din semințe de struguri și pretratament cu H_3PO_4 85%	28
6.1.3.3 Preparare adsorbant cu carbune din seminte de struguri și pretratament cu $ZnCl_2$	28
6.2. Caracterizarea adsorbanților preparați	29
6.2.1 Analize termogravimetrice TGA/DTG.....	29
6.2.1.1 Analiza termică a adsorbanților preparați din sâmburi de struguri	29
6.2.1.2. Analiza termogravimetrică (TGA) a sâmburilor de struguri pretrați cu acid fosforic	30
6.2.1.3 Analiza termogravimetrică a sâmburilor de struguri pretratați cu clorura de zinc	30
6.2.2. Caracterizarea biocarbunelui prin microscopie electronică de baleiaj (SEM/EDS).....	31
6.2.2.1. Biocărbune fără pretratament	31
6.2.2.2 Biocărbune obținut prin tratare cu acid fosforic	32
6.2.2.3 Biocărbune obținut prin tratare cu clorura de zinc	33
6.2.3 Determinarea caracteristicilor structurale BET pentru cărbune activ obținut din sâmburi de struguri	33
6.2.3.1. Cărbune activ obținut din sâmburi de struguri neaditivați.....	34
6.2.3.2. Cărbune obținut din sâmburi de struguri cu pretratament $ZnCl_2$	35
6.2.3.2. Cărbune obținut din sâmburi de struguri cu pretratament H_3PO_4	37
6.3. Experimentări de adsorbție a toluenului	39
6.3.1. Instalația experimentală de adsorbție	39
6.3.2. Teste de adsorbție a toluenului pe cărbune pretratată cu clorura de zinc	40
6.3.3. Teste de adsorbție a toluenului pe cărbune pretratată cu acid fosforic.....	42
6.4. Experimentări de desorbție a toluenului	43
6.4.1. Instalația experimentală de desorbție	43
6.4.2. Teste de desorbție a toluenului pe cărbune pretratată cu $ZnCl_2$	44
6.4.3. Teste de desorbție a toluenului pe cărbune pretratată cu acid fosforic.....	44
6.5. Interpretare rezultate.....	45
Capitolul 7. Studiul experimental privind reducerea emisiilor de butanol.....	46
7.1. Prepararea și caracterizarea adsorbanților cu cărbune granulat impregnat	46
7.1.1. Prepararea și condiționarea adsorbantului 20%Cu depus pe cărbune granulat	46

7.1.2. Prepararea și condiționarea adsorbantului 20%Fe /cărbune granulat	47
7.1.3. Prepararea și condiționarea adsorbantului 20%Zn/cărbune granulat	47
7.1.4. Prepararea și condiționarea adsorbantului Fe10%Zn10% depus pe cărbune granulat	47
7.2. Caracterizarea adsorbanților pe baza de cărbune granulat impregnați	48
7.2.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM/EDS)	48
7.2.1.1 Adsorbantul 20%Cu/C	48
7.2.1.2 Adsorbantul 20%Fe /C	49
7.2.1.3. Adsorbantul 20%Zn /C	50
7.2.1.4. Adsorbantul 10%Fe-10%Zn /C	50
7.2.2. Determinarea caracteristicilor texturale BET ale adsorbanților preparați.....	51
7.2.2.1. Adsorbantul 20%Cu /cărbune granulat	52
7.2.2.2. Adsorbantul 20%Fe /cărbune granulat.....	53
7.2.2.3 Adsorbantul 20%Zn/cărbune granulat	55
7.2.2.4 Adsorbantul 10%Fe-10%Zn /C	56
7.2.3. Analiza Termogravimetrică a adsorbanților preparați	58
7.2.3.1. Analiza TGA/DTG a adsorbantului pe bază de Fe depus pe cărbune granulat	58
7.2.3.2. Analiza TGA/DTG a adsorbantului pe bază de FeZn depus pe cărbune granulat	59
7.2.3.3. Analiza TGA/DTG a adsorbantului pe bază de Zn depus pe cărbune granulat.....	60
7.2.3.4. Analiza TGA/DTG a adsorbantului pe bază de Cu depus pe cărbune granulat	60
7.3. Experimente de adsorbție reactivă a butanolului.....	61
7.3.1. Instalația experimentală de adsorbție reactivă	61
7.3.2. Materii prime, parametri de operare.....	62
7.3.3. Teste de adsorbție reactivă pe adsorbantul 20%Cu /C.....	63
7.3.4. Teste de adsorbție reactivă pentru adsorbant cu 20%Fe / C.....	64
7.3.5. Teste de adsorbție reactivă pentru adsorbant cu 20%Zn /C	64
7.3.6. Teste de adsorbție reactivă pentru adsorbantul 10%Fe - 10%Zn/C	65
CAPITOLUL 8. CONCLUZII GENERALE	66
8.1 Concluzii generale asupra rezultatelor experimentale	66
8.2. Contribuții personale	69
8.3. Lucrări publicate cu rezultate prezentate în teză	70

8.4. Participare la conferințe naționale si internaționale.....	70
8.5. Direcții viitoare de cercetare	71
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ.....	711

CAPITOLUL 1. INTRODUCERE

O problemă actuală deosebit de acută este reprezentată de poluarea mediului înconjurător cauzată de emisiile gazoase rezultate din instalațiile chimice, rafinăriile de petrol, fabricile de alimente, fermele de animale, instalațiile de prelucrare a deșeurilor, etc.

Industria de rafinare a petrolului produce o varietate de compuși poluanți în toate etapele de prelucrare, transport și depozitare materii prime și produse intermediare sau finale. Se înregistrează astfel emisii de gaze, efluenți lichizi, deșeuri solide, deșeuri petroliere, care pe parcursul etapelor de prelucrare, depozitare, transport sau utilizare, chiar dacă toate aceste operații se desfășoară în sistem închis, pot emite compuși cu caracter poluant și miros neplăcut.

Este necesară investigarea caracteristicilor fizico-chimice a poluanților care pot provoca mirosuri neplăcute, atât în stadiul de emisie, cât și de imisie. În același timp, o caracterizare fizico-chimică completă și complexă a unor categorii de substanțe care produc o poluare olfactivă puternică va permite investigarea, propunerea și implementarea unor tehnologii care să diminueze concentrația acestor poluanți în aerul atmosferic.

În teza de doctorat cu titlul “CONTRIBUȚII PRIVIND EVALUAREA ȘI TRATAREA COMPUȘILOR POLUANȚI DIN INDUSTRIA DE RAFINARE A PETROLULUI ÎN VEDEREA PĂSTRĂRII CALITĂȚII AERULUI” se realizează un studiu de monitorizare și analiză a concentrațiilor de particule în suspensie, benzen, hidrogen sulfurat, pentru zona Ploiești (cea susținută și de articole și comunicări științifice) și un studiu experimental pentru reducerea conținutului de hidrocarburi aromatice toxice (și s-a ales toluenul) și respectiv, un studiu pentru controlul și reducerea compușilor poluanți cu sulf (și s-a ales butantiolul).

1.1 . SCOPUL ȘI OPORTUNITATEA TEZEI

Scopul declarat al tezei de doctorat „Contribuții privind evaluarea și tratarea compușilor poluanți din industria de rafinare a petrolului în vederea păstrării calității aerului” este pe de-o parte de a identifica, cuantifica și monitoriza, la nivel industrial, compușii poluanți selectați emiși de către rafinăriile de petrol, iar pe de altă parte realizarea de studii experimentale de laborator cu anumiți adsorbanti și testarea capacității de adsorbție pentru compuși poluanți de tip hidrocarburi aromatice și mercaptani volatili.

Ambele studii experimentale (monitorizarea la scară industrială, respectiv cea realizată la scară de laborator) au ca obiectiv final reducerea cantității de poluanți reprezentativi, selectați și studiați, pentru cele trei rafinării din Ploiești și zona limitrofă. Aceste deziderate sunt necesare, din punct de vedere al sănătății populației, cât și al includerii și aplicării tehnologiilor BAT (*Best Available Techniques*), optimizate tehnico-economic de către producători.

În acest context, tema aleasă face parte dintr-un domeniu de interes internațional, ea fiind de mare actualitate, atât din punctul de vedere al completării bazei de cunoștințe, cât și de identificare a unor soluții inovatoare privind reducerea concentrației de poluanți atmosferici emiși din surse industriale.

Primul studiu de inventariere a expunerii la emisiile de poluanți atmosferici și-a propus să evalueze nivelurile ambientale ale diferitelor fracțiuni de particule în suspensie (PM) în perioada de izolare determinată de pandemia de COVID-19 în anul 2020 (martie-iunie), în municipiul Ploiești. Evaluarea impactului PM în timpul acestui eveniment unic, care a avut loc la nivel global, ar putea oferi perspective interesante cu privire la factorii determinanți ai poluării PM în mediile urbane. În municipiul Ploiești și în zona învecinată se află 3 rafinării de petrol, iar analiza este utilă pentru stabilirea impactului PM și evaluarea expunerii urbane și o mai bună planificare a calității aerului. Expunerea pe termen lung la PM în combinație cu alți poluanți periculoși ai aerului din aerosolii urbani din Ploiești poate duce la potențiale efecte adverse asupra populației, în special pentru locuitorii aflați în zonele cele mai afectate.

Al doilea studiu experimental a vizat nevoia de a identifica, caracteriza, monitoriza și localiza zonele cu niveluri ridicate de benzen (C_6H_6), căutând soluții potențiale pentru îmbunătățirea planului de calitate a aerului în municipiul Ploiești, pe de o parte, pentru reducerea emisiilor și pe de altă parte, pentru a diminua efectul nociv asupra populației rezidențiale. Setul de date conține concentrații monitorizate de șase stații automate din rețeaua națională între 1 ianuarie 2019 și 31 decembrie 2021, inclusiv din perioada crizei provocate de COVID-19, în 2020. Mai mult decât atât, sunt prezentate informații utile privind sinergia cu alți poluanți atmosferici (PM_{10} , toluen și NO_x), fiind incluși și parametrii meteorologici.

Obiectivele specifice ale acestei lucrări au fost următoarele:

1. Evaluarea diferențelor dintre diferitele locații ale municipiului și suburbiilor sale pe baza achiziției de date de către stațiile de monitorizare;
2. Evaluarea diferențelor de-a lungul anilor pe baza seriilor temporale agregate (2019–2021);
3. Evaluarea diferențelor de concentrații în timpul stării de urgență determinate de COVID-19 în 2020;
4. Identificarea unor relații cu alți poluanți și factori meteorologici;
5. Prezentarea modelelor benzenice existente și impactul potențial asupra sănătății în zona Ploiești.

Al treilea studiu experimental, a urmărit variația concentrațiilor H_2S din atmosfera municipiul Ploiești în diferite perioade din 2019 până în 2021, folosind indicatori statistici de analiză a curbelor de regim. Au fost utilizate, prelucrate și corelate date disponibile obținute prin monitorizarea mobilă de către Agenția pentru Protecția Mediului Prahova.

După stabilirea câmpului de concentrații global existent în zona studiului, **au fost realizate studii experimentale de laborator pentru caracterizarea și testarea capacității de adsorbție** a unor adsorbanti pentru compuși poluanți de tip hidrocarburi aromatice și mercaptani volatili.

Astfel, al patrulea studiu, efectuat în laborator, a urmărit și realizat experimentarea procesului de depoluare prin adsorbție /desorbție toluen pe adsorbant de tip cărbune activ obținut din sâmburi de struguri și testarea capacității de adsorbție pentru poluanți de tip hidrocarburi aromatice.

Al cincilea studiu efectuat tot în laborator a vizat experimentarea procesului de depoluare prin adsorbție reactivă a mercaptanilor pe adsorbanti de tip cărbune activ aditivat cu oxizi de Fe, Cu, Zn și FeZn și testarea capacității de adsorbție pentru poluanți de tip tioli alifatici cu o volatilitate medie precum butan-mercaptanul.

1.2. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII TEMEI INVESTIGATE

Aerul este componenta de mediu care facilitează cel mai rapid transportul poluanților, inclusiv pe distanțe mari. Poluarea atmosferică generează multiple efecte nocive asupra sănătății umane și poate afecta atât flora, cât și fauna, în mod general. Cu cele 3 rafinării în funcțiune și cu unități de producere a energiei termice și electrice, inclusiv traficul auto intens, municipiul Ploiești și zonele învecinate se înscriu pe lista localităților în care calitatea aerului a fost pusă permanent sub semnul întrebării. Din aceste motive, la nivel local, dar și național, se acordă în ultima perioadă o atenție în creștere activităților de supraveghere, menținere și de îmbunătățire a calității aerului în municipiul Ploiești [1].

1.2.1. POLUANȚII ATMOSFERICI

Calitatea aerului este afectată în mod direct de poluanții gazoși și indirect, de poluanții solizi și de cei în stare lichidă. Poluanții industriali majori ai aerului sunt emisiile de gaze (de ex. SO₂, NO_x) și emisiile de particule. În funcție de sectorul de activitate, tipurile de poluanți ai aerului emiși diferă [1]:

- Industria producătoare de energie – cantități mari de CO, CO₂, SO₂ și PM;
- Industria fierului și oțelului– SO_x, H₂S, NO_x, HC, CO, alți compuși toxici;
- Industria textilelor și pielăriei – SO_x, HC, PM (suspensii ce conțin crom), miros;
- Industria celulozei și hârtiei – SO_x, NO_x, PM, miros;
- Industria de prelucrare a petrolului și petrochimică - SO_x, H₂S, NO_x, HC, CO, alți compuși toxici, PM, miros;
- Industria producătoare de ciment – CO₂ și PM.

Aerul a fost monitorizat în rețelele de stații de monitorizare a calității aerului deținute de guvernele naționale, dar administrațiile regionale, provinciale sau unele organizații non-profit ar

putea colabora și ele. În prezent, rețelele AQ automate și / sau manuale funcționează în numeroase țări. Diferenții poluanți atmosferici sunt monitorizați în funcție de interesele naționale sau regionale, capacitățile rețelei și / sau personalul și finanțarea disponibilă. În continuare se vor discuta principalele aspecte privind emisiile din rafinării.

1.2.2. SURSE ȘI TIPURI DE EMISII ÎN RAFINĂRII ȘI INDUSTRIA PETROCHIMICĂ

Problemele de mediu asociate cu rafinarea petrolului implică:

- Emisiile de gaze nocive sau toxice în atmosferă;
- Manipularea și eliminarea apelor uzate de proces (depozitare, transport și tratare);
- Manipularea materialelor și a deșeurilor periculoase.

Dintre categoriile emisii din rafinării se detașează următoarele [1, 2]:

Emisii de proces

Procesele care au loc în rafinarea petrolului sunt procese de conversie, de separare, și de tratare. Emisiile rezultate din aceste procese se numesc emisii de proces.

Emisiile în atmosferă sunt emisii de ardere

Gaze de ardere conțin atât dioxid de carbon (CO_2) dar și oxizi de azot (NO_x), oxizi de sulf (SO_x), monoxid de carbon (CO) și pulberi în suspensie (PM). În atmosfera din sectorul de rafinare a petrolului acești compuși rezultă din arderea combustibililor petrolieri în turbinele cu gaz, cazanele, motoarele și încălzitoarele de proces pentru producerea energiei electrice, a aburului și a căldurii. Gazele de ardere pot fi de asemenea emise de la cazane de căldură, în unitatea de oxidare bitum, de la regeneratorul de catalizator atât în unitatea de cracare catalitică fluidă (FCCU), cât și în unitatea de cracare catalitică (RCCU) și în instalația de recuperare a sulfului (SRU), conținând eventual, cantități mici de SO_x și hidrogen sulfurat (H_2S).

Sistemul de faclă

Sistemul de faclă este o măsură operațională și de siguranță importantă utilizată în instalațiile de rafinare a petrolului, în special în perioadele de funcționare neobișnuite, cum ar fi disfuncționalități sau deranjamente, ca mijloc de eliminare în condiții de siguranță a vaporilor de combustibili. Hidrocarburile sunt emise prin traseele de proces de urgență și evacuările supapei de siguranță. Acestea sunt colectate în rețeaua de faclă și trebuie arse.

Pentru pornirea și oprirea planificată, ar trebui să se utilizeze un sistem de recuperare a gazelor de ardere. În timpul emisiilor non-de urgență, excesul de gaze din traseele de procesare trebuie recuperat sau controlat, iar volumul de gaz care trebuie să fie ars trebuie minimizat.

Emisiile fugitive

Emisiile fugitive în instalațiile de rafinare a petrolului pot apărea în orice locație din cadrul unei instalații, din țevi, supape, racorduri, flanșe, garnituri de etanșare, ambalaje, linii deschise, rezervoare plutitoare și garnituri de etanșare, sisteme de transport al gazelor, garnituri de

compresoare, supape, ventile de respirație, rezervoare sau rezervoare deschise, separatoare de ulei-apă și în operațiunile de stocare, încărcare și descărcare a hidrocarburilor.

În funcție de schema procesului de rafinare, emisiile fugitive pot cuprinde:

- hidrogen și metan;
- compuși organici volatili - COV (de exemplu, etan, etilenă, propan, propilen, butani, butilen, pentani, penteni, alchil C6-C9, benzen, toluen, xilen, fenol și aromatice C9);
- hidrocarburi aromatice policiclice (HAP);
- gaze anorganice, inclusiv amoniac (NH_3), CO, CO_2 , SO_2 , NO_x , *metil-tertbutil eter* (MTBE), *etil-tertbutil eter* (ETBE), *t-amil-metil eter* (TAME), metanol, etanol și trioxid de sulf (SO_3) rezultat la regenerarea acidului sulfuric în procesul de alchilare cu acid sulfuric.

Emisii de COV pot proveni din [1]:

- rezervoarele de depozitare, din timpul încărcării, de la supapele de respirație; emisiile fugitive de hidrocarburi prin garniturile de acoperire ale rezervoarelor cu capac plutitor;
- emisii fugitive din flanșe și / sau supape și garnituri;
- emisiile de COV (compuși organici volatili) din tancurile de amestecare, supapele, pompele în timpul operațiilor de amestecare;
- emisiile de COV din sistemele de epurare a apelor uzate.

De asemenea, este posibil ca azotul să fie emis din tancurile de depozitare a bitumului care sunt eventual saturate cu hidrocarburi și compuși ai sulfului la temperatura de depozitare (150-180 °C), sub formă de aerosoli. Alte surse potențiale de emisii fugitive includ gurile de aerisire ale unităților de recuperare a vaporilor și emisiile de gaze provenite de la procese de oxidare [3].

1.3. OBIECTIVELE TEZEI

În teza de doctorat intitulată „*Contribuții privind evaluarea și tratarea compușilor poluanți din industria de rafinare a petrolului în vederea păstrării calității aerului*” au fost parcurse următoarele etape principale (**Figura 1.1.**):

1. Selecția, caracterizarea și studiul nivelului de concentrații al poluanților reprezentativi ai aerului în zona studiată. Dintre poluanții aerului menționați anterior au fost aleși și discutați în cadrul sistemului *sursă-cale de propagare-receptor* următorii poluanți:

- Particule în suspensie – diverse fracții (PM 1, PM 2.5, PM 10);
- Benzen;
- Hidrogen sulfurat,

poluanți care au un impact negativ asupra calității aerului în Ploiești și împrejurimi.

2. După cuantificarea analitică a emisiilor de benzen și hidrogen sulfurat, au fost analizate prezența și variația concentrației, dar și persistența acestor poluanți, deoarece dispersia poluanților poate fi împiedicată de condițiile meteorologice nefavorabile.

3. Corelarea gestionării emisiilor cu datele privind condițiile meteorologice și dispersia poluanților. Discutarea și rezolvarea limitărilor în disponibilitatea, periodicitatea și utilitatea datelor meteorologice colectate.

4. Identificarea creșterilor concentrațiilor de poluanți specifici și atribuirea corectă a acestor creșteri, care s-ar datora fie unor cauze operaționale a proceselor generatoare, fie influenței condițiilor meteorologice nefavorabile particulare zonei unde sunt amplasate rafinăriile din zona municipiului Ploiești.

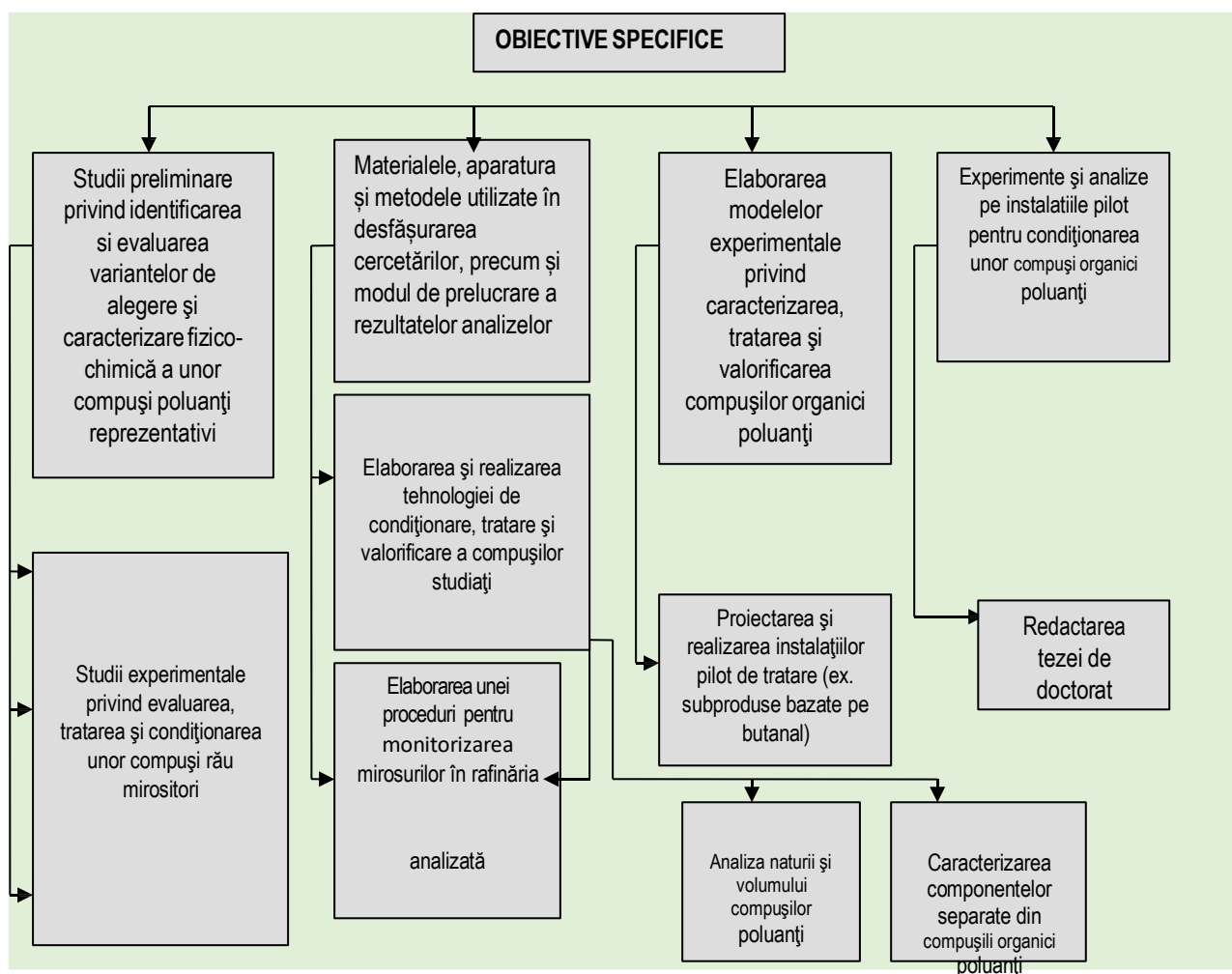


Figura 1.1. Etape parcurse pentru realizarea tezei de doctorat

1.4. STRUCTURA ȘI VOLUMUL TEZEI

Tema aleasă „*Contribuții privind evaluarea și tratarea compușilor poluanți din industria de rafinare a petrolului în vederea păstrării calității aerului*” face parte dintr-un domeniu de interes internațional, ea fiind de mare actualitate, pentru a diminua impactul negativ asupra sănătății și mediului. Este importantă tema atât din punctul de vedere al completării bazei de cunoștințe, cât și

de identificare a unor soluții tehnologice privind reducerea expunerii populației la poluanții atmosferici emiși din surse industriale. **Lucrarea de doctorat** este organizată în două secțiuni majore și include un total de opt capitole.

PARTEA I – STUDIU DOCUMENTAR

În **Capitolul 1**. Se prezintă selecția și studiul nivelului de concentrații al poluanților reprezentativi ai aerului în zona studiată, stadiul actual al cunoașterii temei investigate, surse și tipuri de emisii în rafinării și industria petrochimică și obiectivele tezei.

Capitolul 2. Vizează stadiul actual al cunoașterii privind identificarea și monitorizarea poluanților din rafinării și cadrul legislativ național. Și totodată probleme urbane recente legate de particulele în suspensie, benzen, hidrogen sulfurat din municipiul Ploiești, România.

În **Capitolul 3**. Intitulat *Adsorbanți, tehnologii de tratare pentru reducerea emisiilor de COV și de alți poluanți*, sunt prezentate o serie de materiale poroase, cum ar fi materialele pe bază de carbon, materialele care conțin oxigen, polimerii organici, materialele compozite, ce au fost studiate pentru îmbunătățirea adsorbției COV în ceea ce privește capacitatea de adsorbție, proprietatea hidrofobă, stabilitatea termică și regenerabilitatea.

PARTEA II - CONTRIBUȚII PERSONALE

Capitolul 4. Prezintă *Metodologia cercetării. Materiale, metode, tehnici experimentale și aparatura de cercetare pentru poluanții investigați*. Se detaliază astfel infrastructura de cercetare aferentă studiului de monitorizare și analiză a concentrațiilor de particule în suspensie, benzen, hidrogen sulfurat, pentru zona Ploiești și metodologia studiului experimental de adsorbție a toluenului și butanolului.

În **Capitolul 5** se face evaluarea poluării atmosferice în municipiul Ploiești și evaluarea diferențelor dintre diferitele zone ale municipiului și suburbiilor sale pe baza achiziției de date de către stațiile de monitorizare. Se analizează impactul asupra sănătății.

Capitolul 6 prezintă un studiu experimental efectuat în condiții de laborator, care urmărește experimentarea procesului de depoluare prin adsorbție /desorbție a toluenului pe adsorbant de tip cărbune activ, obținut din sâmburi de struguri și testarea capacității de adsorbție pentru poluanți de tip hidrocarburi aromatice.

În **Capitolul 7** se realizează studiul experimental al procesului de depoluare a unui compus cu sulf pe adsorbanți preparați în acest scop și testarea capacității de adsorbție pentru poluanți de tip tioli alifatici, compuși care poluează zona Ploiești. Poluantul selectat este butanolul, un mercaptan cu o volatilitate ridicată. Depoluarea se va realiza prin adsorbția reactivă a mercaptanului respectiv pe adsorbanți pe bază de cărbune granulat aditivat cu oxizi de cupru, fier și zinc.

Capitolul 8. Prezintă concluziile generale asupra rezultatelor experimentale, contribuții personale și lucrări publicate cu rezultate prezentate în teză.

PARTEA I – STUDIU DOCUMENTAR

CAPITOLUL 2. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII PRIVIND IDENTIFICAREA ȘI MONITORIZAREA POLUANȚILOR DIN RAFINĂRII

2.1. DATE GENERALE PRIVIND EMISIILE POLUANTE DIN RAFINĂRII. CADRU LEGISLATIV NAȚIONAL

Cercetări recente au raportat că rafinarea petrolului poate genera emisii atmosferice semnificative [5-7], inclusiv BTEX, particule și hidrogen sulfurat (H_2S). Sursele de emisii atmosferice sunt reprezentate de poluanții asociați proceselor tehnologice și generării de energie termică, în timpul funcționării unei rafinării. Într-o rafinărie de petrol poluarea este generată în principal de compuși ai sulfului de exemplu hidrogen sulfurat, mercaptani, sulfuri, disulfuri, compuși cu azot (de exemplu, amoniac, amine) și hidrocarburi (de exemplu, diverși compuși aromatici).

În general, instalațiile, punctele de emisie și echipamentele asociate incidentelor de poluare a aerului din rafinării nu sunt incluse în analiza și monitorizarea actuală. O categorie de compuși prezenți în aer care pot fi periculoși, chiar și la concentrații scăzute, pentru sănătatea umană, sunt benzenul, 1.3 butadiena, formaldehida și hidrogenul sulfurat [8].

Emisiile de benzen, precum și emisiile de alte Hidrocarburi Aromatice Policiclice (HAP) de la rafinăriile de petrol, pot proveni din cinci surse principale [1]: (1) conducte/orificii de aerisire din instalații, (2) rezervoare de stocare, (3) echipamente de scurgere, (4) operațiuni de transfer și (5) colectare și tratare a apelor uzate. Datorită disponibilității limitate a datelor privind sursele potențiale de emisie de poluanți din zonă și variabilitatea configurațiilor proceselor de generare, a echipamentelor de control și a procedurilor de operare între instalații, această lucrare ia în considerare concentrațiile măsurate de stațiile automate din Rețeaua Națională de Monitorizare a României [9].

Deși în municipiul Ploiești și suburbiile acestuia sunt raportate emisii de benzen, 1.3 butadienă, formaldehidă și hidrogen sulfurat, nu se poate face o evaluare exactă a emisiilor de la o anumită rafinărie/sursă de emisie.

În România, există foarte puține articole recente referitoare la nivelurile concentrațiilor de benzen din zonele urbane. La utilizarea sintaxei „poluarea aerului-benzen-România” pentru căutarea în baza de date Clarivate Web of Science din 2015 până în 2023 au fost găsite 10 articole, iar doar 3 prezintă situația concentrațiilor exterioare ale diverșilor poluanți inclusiv benzenul în mai multe orașe din România, adică , Timișoara [9], Arad [10] și Ploiești [11].

Niciunul dintre aceste studii nu a analizat evoluția benzenului după 2019, inclusiv perioada de izolare și nu a fost găsită nicio evaluare a impactului asupra sănătății. În consecință, studiul experimental întreprins în cadrul cercetărilor prezentei teze de doctorat prezintă o analiză pe trei ani a dinamicii nivelului benzenului (2019–2021) și a impactului asociat asupra sănătății pe baza măsurătorilor orare care încearcă să estimeze impactul rafinării petrolului și al traficului intens atât în Ploiești, cât și în zonele adiacente care au funcționalități din jurul rafinăriilor.

2.2. ASPECTELE LEGISLATIVE PRIVIND CALITATEA AERULUI ȘI EVALUAREA NIVELULUI DE MIROS

Poluarea aerului este reglementată în mare parte de standardele și normele tehnice privind emisiile și de standardele de calitate a aerului. Standardele de calitate a aerului au o bază științifică fiind determinate în urma investigațiilor epidemiologice, toxicologice asupra oamenilor și animalelor și cercetării intense a impactului poluării asupra ecosistemelor.

Obiectivul unui standard este de a stabili limitele și pragurile de alertă pentru concentrațiile de poluanți în aerul ambiant, având ca scop principal evitarea, prevenirea și/sau reducerea efectelor dăunătoare asupra mediului înconjurător și sănătății umane. Standardele de calitate a aerului sunt exprimate ca linii directoare (OMS) sau standarde (US EPA, UE) [21].

2.3. REGLEMENTĂRI PE PLAN NAȚIONAL

Lista completă a legislației naționale în vigoare poate fi accesată pe site-ul Ministerului Mediului, Apelor și Pădurilor [12].

În România, reglementarea domeniului „calității aerului” se face în principal prin „Legea nr. 104/2011, publicată în Monitorul Oficial, Partea I, nr. 452. Această lege transpune Directivele 2004/107/CE și 2008/50/CE, adoptate de Parlamentul și Consiliul European.

2.4. EMISII INDUSTRIALE

Legea nr. 278/2013 privind emisiile industriale (publicată în Monitorul Oficial nr. 671/01.11.2013). Responsabilitatea aplicării legislației privind calitatea aerului în România revine **SNEGICA**, care este format din două structuri principale: **SNMCA** și **SNIEPA**.

2.5. REGLEMENTĂRI REFERITOARE LA NIVELUL DE MIROS

Reglementările privind nivelul de miros sunt stabilite prin Ordinul 119/2014, care definește distanțele necesare față de zonele sensibile, și Legea nr. 278/2013, care impune respectarea documentelor BREF/BAT pentru menținerea emisiilor de poluanți chimici în aer la un nivel acceptabil. De asemenea, în România, a fost propus un proiect legislativ pentru modificarea OUG nr. 195/2005 privind protecția mediului, aprobată ulterior prin Legea nr. 265/2006. Cu modificările și completările ulterioare”, în septembrie 2019, prin care se reglementează monitorizarea și măsurarea mirosurilor și prin care operatorii economici care prin specificul activității lor pot produce disconfort

olfactiv vor fi obligați să aibă planul de gestionare a acestui disconfort, planuri ce vor trebui să prevadă măsuri pentru prevenirea și diminuarea disconfortului produs prin miros [13].

Legea mirosului 123/2020, a intrat în vigoare la 16 iulie 2020, cu modificarea OUG. NR. 195/2005 privind protecția mediului. Aceasta lege definește ce înseamnă disconfortul olfactiv conform art. 2 alineatul 23.

Legislația adoptată la nivel UE nu include legislație specifică privind reglementarea disconfortului olfactiv, decât indirect prin stabilirea măsurilor de prevenire și de reducere a emisiilor și a concentrațiilor în aer a poluanților atmosferici care pot genera disconfort olfactiv.

2.6. PRINCIPALELE TIPURI DE POLUANȚI FLUIZI INVESTIGAȚI

Substanțele chimice pot avea o gamă largă de efecte asupra sănătății noastre. În funcție de modul în care va fi utilizată substanța chimică, pot fi necesare multe tipuri de teste de toxicitate. Deoarece diferite substanțe chimice provoacă efecte toxice diferite, este dificilă compararea toxicității unuia cu altul. Am putea măsura cantitatea de substanță chimică care provoacă leziuni renale, de exemplu, dar nu toate substanțele chimice vor deteriora rinichii. Am putea spune că se observă afectarea nervilor atunci când se administrează 10 grame de substanță chimică A, iar afectarea rinichilor se observă când se administrează 10 grame de substanță chimică B. Cu toate acestea, aceste informații nu ne spun dacă A sau B este mai toxic pentru că nu știm care daune este mai critică sau mai dăunătoare. Prin urmare, pentru a compara potența toxică sau intensitatea diferitelor substanțe chimice, cercetătorii trebuie să măsoare același efect. O modalitate este de a efectua teste de letalitate (testele LD50) prin măsurarea cât de multă substanță chimică este necesară pentru a provoca moartea. Acest tip de test este denumit și test „cuantal”, deoarece măsoară un efect care „apare” sau „nu are loc” [14].

2.7. PROBLEME URBANE RECENTE LEGATE DE PARTICULELE ÎN SUSPENSIE DIN MUNICIPIUL PLOIEȘTI, ROMÂNIA

Poluarea aerului este o problemă majoră de mediu, în principal din cauza impactului său negativ asupra stării de sănătate a oamenilor. Majoritatea studiilor din domeniu subliniază impactul negativ al poluării atmosferei asupra ecosistemelor, manifestându-se printr-o serie de efecte negative, perturbări în ciclurile carbonului, oxigenului și sulfului, consecințe asupra schimbărilor majore ireversibile ale proceselor planetei, speciilor de plante și ecosistemelor, precum și existența faunei [15]. Evaluarea efectelor poluării aerului se diferențiază în funcție de tipul și caracteristicile sursei de poluare și de mecanismul de distribuție a acestor poluanți în atmosferă sub influența factorilor climatici locali și regionali [18].

În ceea ce privește variația în timp a emisiilor de poluanți atmosferici majori, nivelurile acestora în atmosferă sunt influențate de mai mulți factori: natura produselor realizate din diverse sectoare de activitate; recondiționarea instalațiilor (tehnologii mai curate, cu emisii minime de poluanți);

înlocuirea instalațiilor vechi, care nu se justifică din punct de vedere economic și financiar a fi recondiționate, cu instalații noi, nepoluante [21].

Una dintre cele mai importante componente în elaborarea indicilor de calitate a aerului este concentrația masică a particulelor (PM). Mărimea și compoziția chimică a PM depind de caracteristicile surselor de emisie [22]. Aceste particule sunt clasificate în mai multe categorii în funcție de diametrul lor aerodinamic. PM_{10} reprezintă concentrația masică a particulelor cu dimensiuni $< 10 \mu m$. O altă fracție importantă care este de obicei monitorizată este $PM_{2.5}$, care reprezintă concentrația masică a particulelor cu dimensiuni mai mici de $2.5 \mu m$. Fracția submicrometrică a particulelor (PM_{1}) și „particulele ultrafine” cu dimensiuni mai mici de $0,1 \mu m$ ($PM_{0.1}$) sunt de interes în ultima vreme pentru monitorizarea extensivă a zonelor urbane pentru evaluări ale expunerii și studii epidemiologice [23].

2.8. STUDIUL CONCENTRAȚIILOR DE BENZEN ȘI IMPACTUL ASOCIAT ÎN MUNICIPIUL PLOIEȘTI

Poluarea aerului apare atunci când substanțe nocive sunt emise în aer modificând proprietățile fizice, chimice și biologice ale aerului. Poluarea aerului este una dintre cele mai grave probleme de mediu în ceea ce privește sănătatea umană și mediul înconjurător și este asociată cu sarcini economice semnificative asupra economiei globale din cauza morții premature, a bolilor, a veniturilor pierdute și a cheltuielilor crescute pentru îngrijirea sănătății, toate acestea constrângând productivitatea și creșterea economică [47].

Compușii organici volatili (COV) reprezintă un grup periculos important de poluanți ai aerului [1, 48, 49]. În acest grup, BTEX este format din benzen, toluen, etilbenzen și o-, p- și m-xilen și este emis în atmosferă atât din surse industriale, cât și din surse biogene având efecte cancerigene și mutagene [50]. Chiar și la concentrații scăzute, COV-urile pot pătrunde cu ușurință în organism prin aer și, prin urmare, pot provoca riscuri pentru sănătate în timpul expunerii pe termen lung.

Din grupul BTEX, benzenul (C_6H_6) este mai cancerigen pentru oameni, favorizând frecvent apariția leucemiei mieloide datorită mielotoxicității benzenului [51]. O expunere pe viață a populațiilor urbane la $1.7 \mu g/m^3$ benzen poate provoca 10 cazuri de leucemie la un milion de locuitori, ceea ce a fost estimat de Organizația Mondială a Sănătății (OMS) [52].

Normele de calitate a aerului pentru benzen aplicabile în diferite regiuni și țări din întreaga lume sunt rezumate de Sekar și colab. [53]. Nivelurile de benzen din aer pot fi crescute de emisiile de cărbune și petrol, operațiunile de depozitare și deșeuri de benzen, gazele de eșapament ale autovehiculelor și evaporarea din stațiile de benzină [54].

2.9. POLUAREA CU HIDROGEN SULFURAT ÎN MUNICIPIUL PLOIEȘTI

Multe probleme de sănătate au fost raportate a fi legate de expunerea la poluanții atmosferici, inclusiv malformații congenitale și boli cardiovasculare și respiratorii, dintre care unele sunt cancerigene [58]. De exemplu, un studiu recent efectuat pentru condițiile municipiului Ploiești a

raportat valori pentru *Risc integrat de cancer de-a lungul vieții* (ILTCR): în timpul iernii 14.1×10^{-5} , primăvara 9.04×10^{-5} , vara 8.74×10^{-5} , iar toamna 10.6×10^{-4} , luând în considerare concentrațiile de benzen în aer liber înregistrate. Mediile anuale ILTCR corespund cu condiții foarte riscante pentru populația care se încadrează în categoria de risc definită de cancer stabilită de USEPA (anul 2019: 1.08×10^{-4} ; anul 2020: 1.07×10^{-4} ; anul 2021: 1.04×10^{-4} ; întreaga perioadă: 1.06×10^{-4}) [59].

CAPITOLUL 3. ADSORBANȚI, TEHNOLOGII DE TRATARE PENTRU REDUCEREA EMISIILOR DE COMPUȘI ORGANICI VOLATILI ȘI DE ALȚI POLUANȚI

3.1. INTRODUCERE

Compușii organici volatili (COV) sunt un grup de substanțe organice caracterizate prin punctul lor de fierbere scăzut [1]. Definițiile compușilor organici volatili (COV) sunt stabilite de principalele organizații internaționale. Organizația Mondială a Sănătății (OMS) consideră COV drept compuși organici cu presiune de vapori peste 133.322 Pa și punct de fierbere între 50 și 260 °C, la presiune atmosferică. COV obișnuiți pot fi clasificați în mai multe grupuri, pe baza diferitelor lor proprietăți.

Sursele de emisii antropice de COV provin în principal din procese industriale (43%), din gazele de eșapament ale vehiculelor (28%), viața cotidiană (15%) și agricultură (14%).

Emisiile industriale de COV sunt determinate de rafinarea petrolului, producția de solvenți, utilizarea combustibililor fosili, arderea cărbunelui etc. [68, 69]. Dintre acestea, cantitatea de emisii de COV din arderea cărbunelui reprezintă o proporție de 37%, din sursele industriale [70].

Benzenul, toluenul, etilbenzenul și xilenul (BTEX) sunt cunoscute ca fiind principalele specii de COV emise prin arderea cărbunelui, care au fost identificate ca poluanți atmosferici periculoși (PAP) de către EPA. COV, ca precursori importanți ai ozonului, poluanților fotochimici și aerosolilor organici secundari (AOS), reprezintă pericole grave atât pentru mediu, cât și pentru sănătatea umană. Majoritatea COV, în special compușii aromatici și hidrocarburile aromatice policiclice, sunt urât mirositori, toxici și cancerigeni pentru sănătatea umană chiar și la concentrații scăzute, peste $0.2 \text{ mg} \times \text{m}^{-3}$, provocând inhalarea acestora și afectarea sistemului nervos și a sistemului sanguin. Deși acești compuși sunt mai puțin toxici și mai puțin nocivi pentru organismul uman, sunt inflamabili și explozivi când solubilitatea atinge o anumită valoare [71].

Reglementări stricte au fost propuse pentru controlul COV de către țările dezvoltate. Legislația din SUA prevede o reducere cu 90% a emisiilor a 189 de poluanți, unde COV reprezintă

aproximativ 70% dintre acești poluanți). Un număr mare de tehnologii de post-procesare au fost dezvoltate pentru reducerea COV, care pot fi clasificate în tehnologie de distrugere (i) și tehnologie de recuperare (ii) [72].

Odată cu creșterea persistentă a emisiilor de COV, multe tehnici de degradare a COV sunt investigate și aplicate. Clasificarea metodelor de degradare a COV este prezentată în **Figura 3.1**.

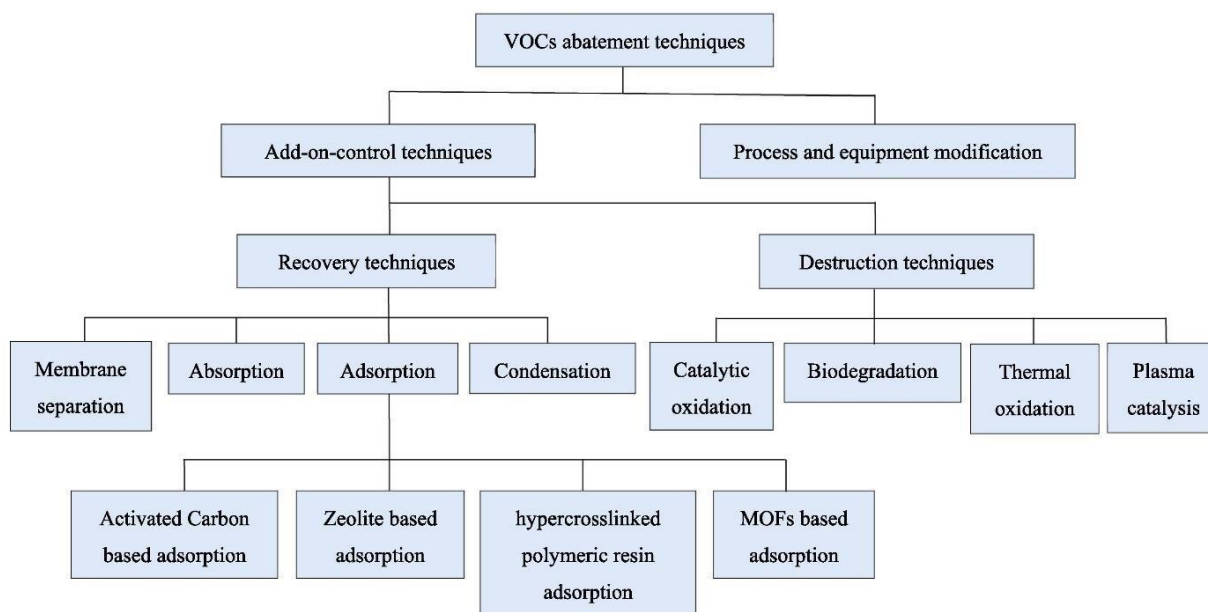


Figura 3.1. Clasificarea metodelor de degradare a COV [73]

Dintre tehnologiile prezentate **Adsorbția** este considerată una dintre cele mai promițătoare tehnologii de tratare a COV, datorită caracteristicilor sale de rentabilitate, operare flexibilă și consum redus de energie. O serie de materiale poroase, cum ar fi materialele pe bază de carbon, materialele care conțin oxigen, polimerii organici, materialele compozite etc., au fost studiate pentru îmbunătățirea adsorbției COV în ceea ce privește capacitatea de adsorbție, proprietatea hidrofobă, stabilitatea termică și regenerabilitatea. Este important de menționat că zeoliții, carbonul activ și polimerii organici sunt considerați trei dintre cei mai populari adsorbanți pentru adsorbția COV, conform estimărilor EPA din SUA [74]. Tehnologiile de modificare sunt utilizate pentru a ajusta suprafețele specifice, grupările funcționale chimice și structura porilor adsorbanților COV, pentru a îmbunătăți performanța de adsorbție a acestora. Studiile anterioare se concentrează în principal pe materialele carbonice și pe modificările acestora, în timp ce performanța de adsorbție a COV de către alți adsorbanți este raportată în mod inadecvat în literatura de specialitate [75, 76].

3.2. MATERIALE POROASE PENTRU ADSORBȚIA COV

3.2.1. MATERIALE PE BAZĂ DE CARBON

3.2.1.1. Cărbune activ

Carbonul activ (CA) este considerat un adsorbant versatil datorită suprafeței sale specifice mari ($600 - 1400 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$), a structurii bine dezvoltate a porilor ($0.5 - 1.4 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$) și a capacității ridicate de adsorbție a COV ($10 - 600 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$). **Figura 3.2** reprezintă schematic mecanismul de adsorbție a COV pe CA din efluentul gazos rezultat în termocentrale, conform lucrării lui Ma și colab. [77]. CA industrial utilizează în mod obișnuit materiale carbonatate ca precursori, cum ar fi cărbunele, lemnul, coaja de nucă de cocos, turba și lignitul, al căror cost de producție variază între 1000 și 1500 de dolari pe tonă [78]. Acesta poate fi fabricat sub formă de peleți, granule, pulberi sau sfere, după procesul de carbonizare și activare [79]. Aplicațiile de mediu ale CA au fost studiate pe scară largă, în special tratarea apelor uzate, remedierea solului și purificarea aerului, pentru eliminarea COV.

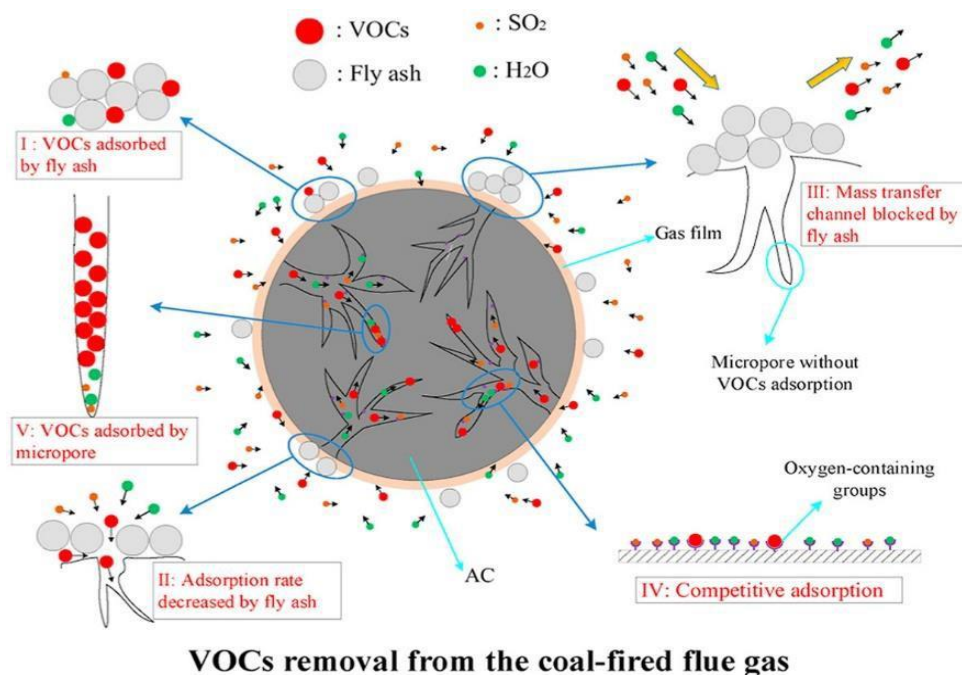


Figura 3.2. Mecanismul de adsorbție a COV pe CA din efluentul gazos rezultat în termocentrale

3.2.1.2 Biocărbune

Biocărbunele este considerat o potențială alternativă a CA comercial datorită materiilor prime abundente, costului redus și consumului redus de energie [88]. Ca și în cazul CA, există dezavantaje ale biocărbunelui, printre care se numără inflamabilitatea, blocarea porilor și higroscopicitatea. În plus, producția de biocărbune poate cauza eliberarea de COV, care sunt dăunători pentru mediu. În comparație cu CA, biocărbunele este produs în condiții de piroliză mai blândă în atmosferă inertă (piroliză lentă și temperatură relativ scăzută, mai mică de 700°C) [89-91].

Materialele abundente, bogate în carbon, cum ar fi materialele lemnoase, reziduurile agricole și forestiere, subprodusele din fructe etc., pot fi utilizate pentru producerea de biocărbune [78]. Costul său de producție (aproximativ 20 de dolari pe tonă) este mult mai mic decât cel al CA (între 1000 și 1500 de dolari pe tonă). Caracteristicile biocărbunelui depind în mare măsură de materiile prime și de condițiile de producție. În general, materiile prime cu un conținut ridicat de lignină și minerale tind să asigure un randament ridicat de biocărbune, iar conținutul de minerale poate scădea odată cu creșterea temperaturii și a timpului de piroliză [92]. Biocărbunele produs în urma carbonizării este un cristalit elemental grafitat dezordonat, cu o structură rudimentară a porilor [93].

3.3. MECANISMUL DE INTERACȚIUNE ADSORBAT-ADSORBANT

3.3.1. ADSORBȚIA FIZICĂ

Adsorbția fizică poate fi atribuită gravitației intermoleculare, și anume forței Van der Waals sau forței de dispersie. Datorită interacțiunii slabe, a faptului că nu există legături chimice implicate și a căldurii scăzute de adsorbție, adsorbanții solizi pot fi regenerați cu ușurință și își pot păstra neschimbată structura inițială [76]. Yang și colab. au considerat că procesul de adsorbție fizică poate fi împărțit în trei etape. După cum este ilustrat în **Figura 3.5.**, în etapa de adsorbție pe suprafața externă, transferul de masă are loc din faza gazoasă către suprafața adsorbantului prin convecție, dispersie axială și difuzie de particule, unde rata de adsorbție este determinată de suprafața specifică. În timpul etapei de difuzie internă, vaporii de COV intră în suprafața internă prin difuzia porilor. Structura și volumul porilor sunt factorii dominanți. În etapa finală de echilibru, raportul dintre volumul micro, mezo și macroporilor reprezintă factorul cheie [80].

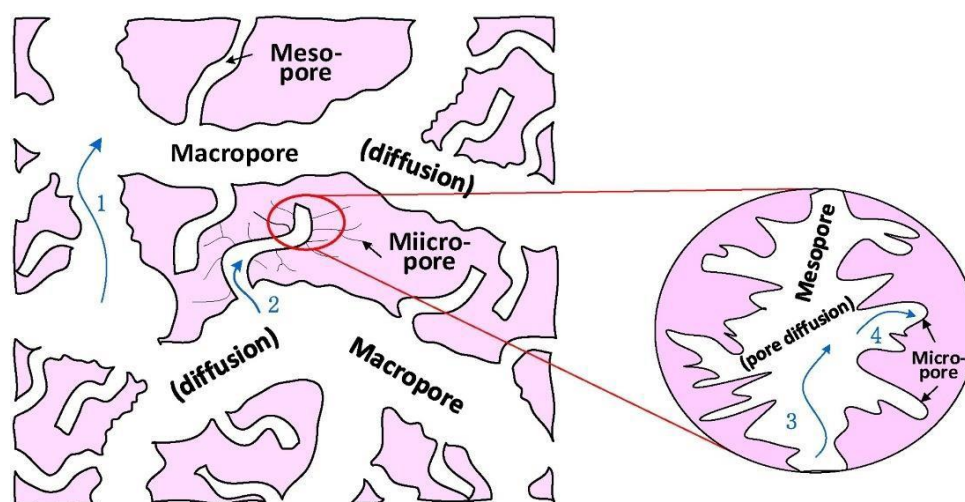


Figura 3.5. Adsorbția fizică pe adsorbant poros (1. Convecția și dispersia în gaz; 2. Transferul convectiv de masă; 3. Difuzia porilor; 4. Adsorbția pe suprafețe.) [80]

Rata de adsorbție fizică totală este controlată de concentrația de COV. Din punct de vedere macroscopic, procesul de adsorbție fizică a materialelor poroase este determinat de suprafața

specifică, de structura porilor, de proprietățile suprafeței și de proprietățile adsorbantilor. Din punct de vedere microscopic, acesta este determinat în principal de forța van Edward, umplerea microporilor și condensarea capilară. Suprafața specifică mare și structura porilor bine definită, în special structura microporilor, au un efect pozitiv asupra adsorbției fizice. Cu toate acestea, adsorbția fizică este un proces complicat, controlat de mai mulți factori, nu doar de unul singur. Din acest motiv, devine esențial să se țină cont atât de caracteristicile adsorbantului, cât și de cele ale adsorbitului în încercarea de a îmbunătăți capacitatea de adsorbție fizică [94].

3.3.2. ADSORBȚIA CHIMICĂ

Adsorbția chimică se referă la reacția dintre grupările funcționale de la suprafața adsorbantului și moleculele de adsorbit. Diferențele dintre adsorbția fizică și adsorbția chimică pot fi sintetizate astfel [76]:

(i) adsorbția chimică implică de obicei un singur strat de suprafață, în timp ce adsorbția fizică implică mai multe straturi, în special la presiune ridicată;

(ii) adsorbția chimică este mai selectivă decât adsorbția fizică, deoarece reacția chimică are loc numai între grupările specifice și anumiți COV;

(iii) căldura de adsorbție utilizată pentru alternarea dintre legăturile vechi și noi în timpul reacției chimice este mult mai mare, ceea ce necesită o energie de activare suficient de mare. Așadar, viteza de adsorbție prin chemosorbție poate fi accelerată de o temperatură ridicată, în timp ce adsorbția fizică are un comportament complet opus;

(iv) adsorbția chimică tinde să fie ireversibilă din cauza interacțiunilor puternice de legături chimice, iar formele originale ale adsorbatului pot fi modificate în timpul procesului de desorbție. Adsorbția fizică este un proces reversibil, iar adsorbantii pot fi regenerați cu ușurință. Adsorbția fizică și adsorbția chimică există simultan în procesul de adsorbție.

Grupările funcționale de la suprafața materialelor poroase sunt responsabile de adsorbția chimică a COV. Siturile reactive de pe suprafața adsorbantului derivă din structura chimică a materialelor poroase, care se prezintă sub forma unor atomi nesaturați la marginile acestora. Atomii nesaturați permit combinarea cu numeroși heteroatomi precum oxigenul, hidrogenul, sulful, azotul, halogenii și ionii metalici. Chimia de suprafață a adsorbantilor poroși este controlată de natura materiei prime și de tehnologiile de modificare, cum ar fi impregnarea chimică, tratamentul prin calcinare și activarea cu abur. Dintre grupările funcționale de suprafață comune, grupările care conțin oxigen și azot sunt recunoscute ca fiind cele mai importante specii pentru adsorbția chimică [139].

3.4. TEHNICI DE MODIFICARE PENTRU OPTIMIZAREA ADSORBȚIEI COV

Aplicațiile industriale ale unor materiale poroase pot fi limitate din cauza sensibilității lor la temperaturi ridicate, lipsei selectivității procesului de adsorbție și a naturii hidrofile. Pentru a depăși aceste dezavantaje, au fost dezvoltate tehnologii de modificare, fizice și chimice, cum ar fi activarea cu reagenți acizi sau alcalini, doparea cu heteroatomi, impregnarea cu specii active etc. Modificarea chimică prezintă avantajul unor cicluri de producție mai scurte, unui consum mai mic de energie, precum și o funcționare flexibilă [142].

3.4.1. MODIFICĂRI FIZICE

3.4.1.1. Activarea cu CO₂

CO₂, în calitate de gaz de activare tipic, este utilizat în activarea fizică pentru fabricarea adsorbantului poros la temperaturi ridicate. Acesta are funcția de formare a porilor și de extindere a porilor prin reacția cu atomii de carbon din poziția activă și cu grupurile active de suprafață ale adsorbantului.

3.4.2. MODIFICĂRI CHIMICE

3.4.2.1. Tratatamentul acid

Tratatamentul cu acid este o metodă de modificare chimică comună și ieftină, care implică reagenți precum acidul fosforic (H₃PO₄), acidul azotic (HNO₃), acidul sulfuric (H₂SO₄), acidul clorhidric (HCl) etc. Acești reactivi acizi acționează atât ca agenți de deshidratare, cât și ca oxidanți în timpul procesului de carbonizare și activare. Structurile majorității materiilor prime se pot păstra după modificarea acidă, în timp ce proprietățile fizice și chimice ale adsorbanților sunt evident modificate [143].

Modificarea acidă este afectată în principal de raportul de impregnare, temperatura și timpul de activare. Sirimuangjinda și colab. au constatat că suprafața CA tratată cu H₃PO₄ la un raport de impregnare de 1:1, 1:2, 1:3, la 600 °C, timp de 30 de minute, în atmosferă de N₂, a fost de 557.3, 833.5, respectiv 455.1 m² × g⁻¹. Cu toate acestea, o structură neregulată a porilor a fost obținută la raportul de impregnare de 1:3 din cauza colapsării porilor odată cu modificarea excesivă [149].

PARTEA II - CONTRIBUȚII PERSONALE

CAPITOLUL 4. METODOLOGIA CERCETĂRII.

MATERIALE, METODE, TEHNICI EXPERIMENTALE ȘI APARATURA DE CERCETARE

4.1. METODOLOGIA AFERENTĂ STUDIULUI DE MONITORIZARE ȘI ANALIZĂ A CONCENTRAȚIILOR DE PARTICULE ÎN SUSPENSIE

4.1.1. ZONA DE STUDIU PLOIESTI

Ploieștiul este una dintre cele mai mari aglomerări urbane din România cu o suprafață de 58 km², ocupându-se pe locul 10 la recensământul din 2022 din România (**Figura 4.1.**). Este situat în sud-estul României (44°56'24" N Lat.; 26°01'00" E Long.; 150 m nMN).



Figura 4.1. Harta municipiului Ploiești cu punctele de prelevare din apropierea stațiilor oficiale de monitorizare din Rețeaua Națională a României (RNMCA) [156]

Municipiul Ploiești este un important centru industrial, care a cunoscut o creștere economică rapidă în ultimele două decenii. Activitatea sa industrială este concentrată în special pe industria de producție și rafinare a petrolului. De fapt, Ploieștiul este singurul oraș din Europa înconjurat de patru rafinării de petrol [162]. Chiar dacă producția de petrol din regiune este în scădere constantă, există încă o industrie de prelucrare semnificativă care funcționează.

4.1.3. SISTEME DE MONITORIZARE ȘI INSTRUMENTAȚIE

În Ploiești, monitorizarea calitatea aerului se realizează utilizând 6 stații automate, ce aparțin RNMCA din România —RNMCA [156], dintre care 4 sunt situate în municipiul care au fost luate în considerare în prezentul studiu (**Figura 4.4.**). Metodele de analiză aplicate în stațiile automate pentru

monitorizarea PM10 sunt conforme cu standardele europene (SR EN 12341/2014—măsurare gravimetrică PM10) metoda de referință și măsurători continue folosind un sistem optic (model LSPM10 UNITEC, Italia) în paralel. În acest studiu, au fost folosite datele preluate de la sistemele optice care echipează stațiile.

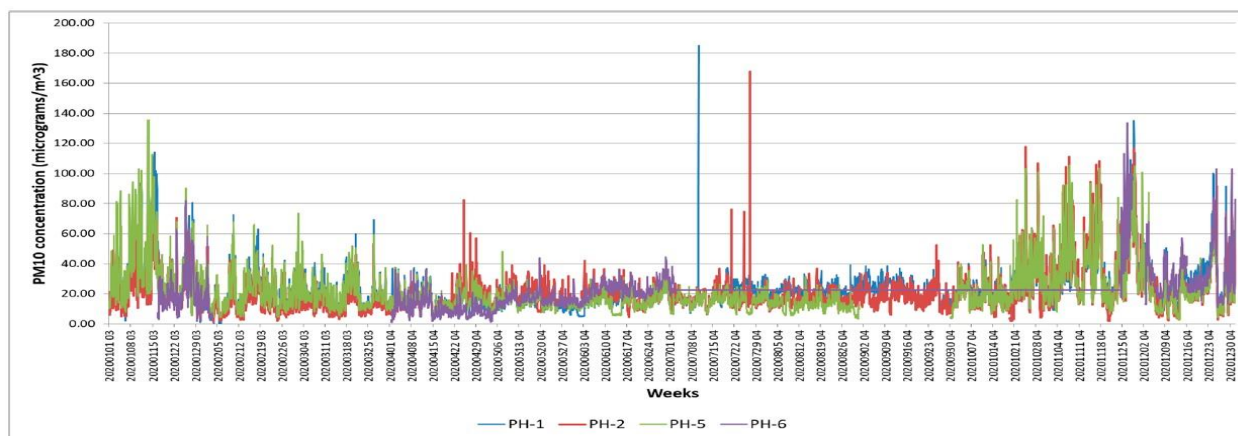


Figura 4.4 Date înregistrate de senzorii optici ai celor patru stații de monitorizare situate în Ploiești în cursul anului 2020 (scara săptămânală)—concentrații de masă PM10 (valori orare) [156]

În plus, au fost efectuate măsurători independente de PM în apropierea locațiilor stațiilor de monitorizare folosind un **numărător de particule Lighthouse 3016 IAQ** [160] care evaluează concentrațiile de fracțiuni de masă separate în funcție de dimensiune (PM0.5, PM1, PM2.5, PM5, PM10 și TPM) și concentrația numărului de particule (PN/cm^3) un interval între 0.3 și 10 microni în timpul cronologiei specificate. Contoarele de particule oferă rezultatele în două moduri: cumulativ ($\sum$ sigma) și respectiv, diferențial (Δ delta). Totalul cumulat explică numărul de particule care au fost evaluate la acea dimensiune și mai mare, în timp ce totalul diferențial dă numărările care au cel puțin această dimensiune în diametru și până la, dar fără a include, următoarea dimensiune. În această lucrare, am prezentat datele diferențiale (Δ delta) (**Figura 4.7.**). Conform manualului producătorului, eficiența de numărare pentru particulele cu diametre de până la 0.3 μm este de 50%, iar pentru particulele cu diametre $> 0.45 \mu\text{m}$ este de 100%, ceea ce respectă standardul ISO21501-4. Debitul de aer de prelevare este de 2.83 l/min, stocând până la 3000 de înregistrări în memorie.

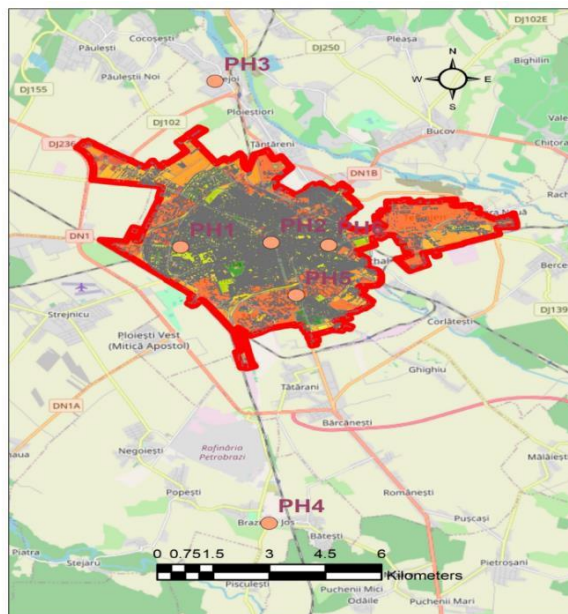


Figura 4.7. Numărătorul de particule Lighthouse 3016 IQ în funcțiune

Coordonatele GPS au fost preluate pentru măsurătorile efectuate cu numărătorul de particule Lighthouse fiind situat în apropierea celor patru stații RNMCA. Activitățile de monitorizare au fost organizate între orele 8.00 și 11.00 (considerate ore de vârf cu intensitate mai mare a mișcării) staționând 30 min în fiecare punct. Instrumentul a fost plasat pe un trepied la 1.50 m înălțime, departe de obstacolele care pot afecta curenții de aer (**Figura 4.7.**) [6]. Instrumentul a fost mutat de la un loc la altul utilizând rute aleatorii și timpi prestabiliți pentru a asigura o evaluare mai bună a modelului spațio-temporal.

4.2. METODOLOGIA AFERENTĂ STUDIULUI DE MONITORIZARE ȘI ANALIZĂ A CONCENTRAȚIILOR DE BENZEN

În **Figura 4.8.** este prezentată harta orașului Ploiești, care indică locațiile stațiilor de monitorizare din cadrul RNMCA din România (RNMCA), utilizate pentru a evalua nivelul de expunere la concentrațiile de benzen. Din păcate, zonele rezidențiale urbane sunt situate relativ aproape de instalațiile industriale [11]. Din cauza populației relativ mari, municipiul Ploiești are și o intensitate ridicată a traficului. Mulți navetiști vin și părăsesc municipiul în fiecare zi, folosind mașini private din cauza unui sistem de transport public subdimensionat [6].



Position name/Street	Monitoring station	Station type	AirBASE ID	Coordinates
EPA Prahova	PH-1	Urban traffic	RO0175	N 44°56'17" E 25°59'43"
Piața Victoriei (City center)	PH-2	Background urban	RO0176	N 44°56'01" E 26°01'33"
Blejoii (City Hall)	PH-3 (outside Ploiești at 6.5 km)	Suburban	RO0177	N 44°59'03" E 26°00'54"
Brazi (City Hall)	PH-4 (outside Ploiești at 11 km)	Industrial	RO0178	N 44°50'57" E 26°01'21"
Blvd. București	PH-5	Urban traffic	RO0179	N 44°55'20" E 26°02'03"
Str. Mihai Bravu	PH-6	Industrial	RO0180	N 44°56'17" E 26°02'42"

Figura 4.8. Poziția stațiilor de monitorizare aparținând RNMCA luate în considerare pentru evaluarea nivelului de expunere la concentrațiile de benzen

4.2.2. SISTEMUL DE MONITORIZARE ȘI ANALIZA DATELOR

Monitorizarea continuă a calității aerului se efectuează prin intermediul a 6 stații automate (PH-1 până la PH-6), amplasate în zona metropolitană Ploiești și integrate în RNMCA din România [161]. Dintre acestea, 4 stații (PH-1, PH-2, PH-5 și PH-6) se află în oraș, iar celelalte două (PH-3 și PH-4) sunt situate în zone adiacente, în apropierea rafinăriilor, în afara limitelor municipiului Ploiești (**Figura 4.8.**). Datele obținute în timp real de la senzorii amplasați în stații sunt transmise prin intermediul tehnologiei GPRS către centrele locale de coordonare. Aceste centre sunt integrate într-o rețea complexă, care cuprinde și serverele centrale, având rolul de a centraliza toate informațiile colectate. Informațiile sunt apoi publicate în timp real pe site-ul <http://www.calitateaer.ro> [156] și prin alte canale de comunicare [39]. Datele privind concentrațiile de benzen au fost înregistrate la oră între ianuarie 2019 și decembrie 2021, inclusiv perioada de blocare COVID-19 din 2020.

4.2.4. ANALIZĂ STATISTICĂ ȘI MODELARE GEOSPATIALĂ

Interferențele datelor au fost efectuate folosind software-ul SPSS (SPSS Inc., Chicago, IL, SUA, 2011) și MATLAB (MATLAB and Statistics Toolbox Release 2012, The MathWorks, Inc., Natick, MA, SUA). Statisticile descriptive au furnizat principalele caracteristici ale setului de date privind variabilele de sănătate și expunere determinate în diferite locuri de prelevare ale municipiului. Testul

t a fost utilizat pentru a evalua diferențele de medii între ani și între pre și post-lockdown și lockdown în 2020. Corelațiile dintre variabile au fost testate folosind corelația produs-moment Pearson ($p < 0.05$). Am folosit algoritmul IDW din ArcGIS Desktop 10.8.2 pentru a obține hărți de interpolare pentru distribuția spațială a benzenului.

4.2.5. Modelarea dispersiei concentrațiilor de benzen înregistrate în zona Ploiești prin FOLOSIREA MODELULUI HYSPLIT

Modelul de dispersie NOAA HYSPLIT [12, 13] a fost utilizat pentru evaluarea concentrațiilor dispersate, a traiectoriilor și a secțiunilor transversale ale particulelor pe baza meteorologiei GDAS1 și a configurației specifice a parametrilor modelului. În acest studiu experimental, a fost selectată pentru prezentare o simulare a concentrației maxime orare pentru benzen (**Figura 4.11.**) înregistrată pe data de 29 iulie 2021 (4:00).

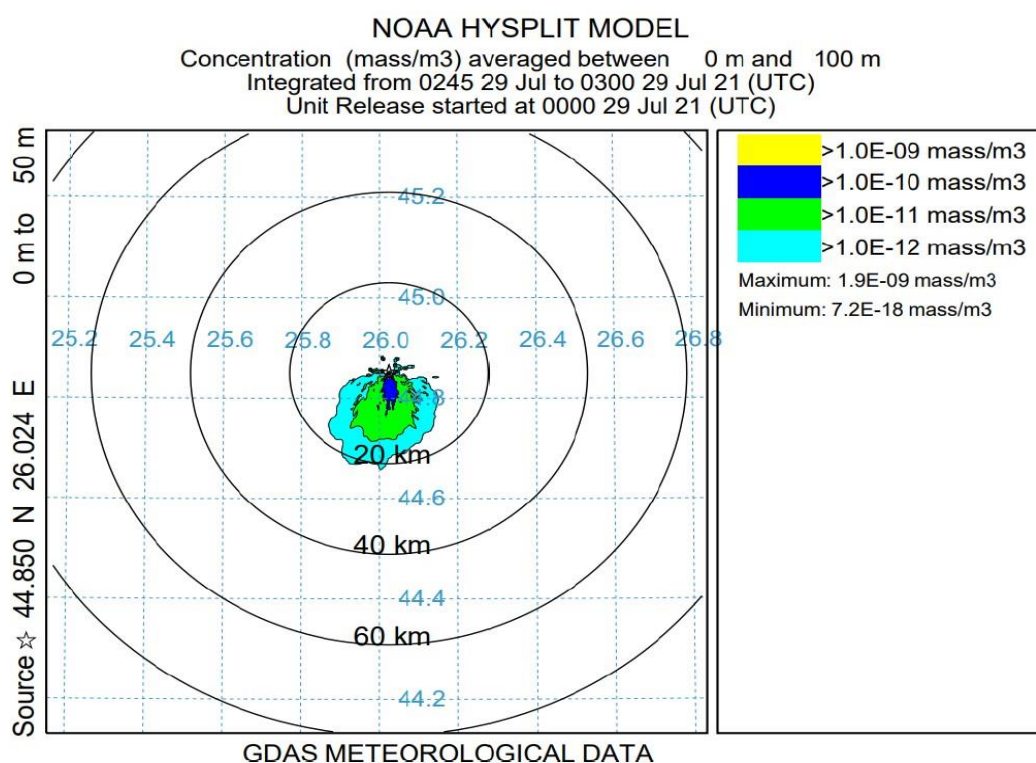


Figura 4.11. Modelarea dispersiei pentru concentrația maximă de benzen înregistrată în zona Ploiești folosind modelul HYSPLIT

4.3. METODOLOGIA AFERENTĂ STUDIULUI DE MONITORIZARE ȘI ANALIZĂ A CONCENTRAȚIILOR DE H₂S

Datele disponibile privind monitorizarea concentrației au fost colectate, analizate și interpretate pentru poluantul hidrogen sulfurat (H₂S) în Municipiul Ploiești [169]. Acestea au fost monitorizate de Agenția pentru Protecția Mediului Prahova, a considerat necesară completarea rețelei de monitorizare a calității aerului (față de rețeaua automată formată din 6 stații) cu:

- un autolaborator care este dotat cu analizoare pentru SO_2 / H_2S , NO_2 / NH_3 , VOC (Benzen și Toluen), instrumente de date meteorologice (temperatura, direcția vântului, viteza vântului), care a fost achiziționat în decembrie 2017;

- o stație mobilă pentru indicatori: hidrogen sulfurat și dioxid de sulf, date meteo.

Datele colectate au fost analizate statistic prin calcularea indicatorilor de tendință centrală și ai varianței (Medie, Minimă, Maximă, Abatere standard, Coeficient de variație (%), Coeficient de asimetrie - Skewness și Coeficient de aplatizare - Kurtosis) [169].

4.4. METODOLOGIA STUDIULUI EXPERIMENTAL DE ADSORBȚIE A TOLUENULUI / BUTANOLULUI

4.4.1. APARATURA PENTRU PREPARARE ȘI CARACTERIZARE ADSORBANȚI

Prepararea adsorbanților s-a realizat prin impregnare, utilizând metoda umplerii porilor. Această tehnică este simplă de implementat în laborator, folosind o cantitate de precursor echivalentă cu volumul porilor, ceea ce duce la generarea unor cantități reduse de substanțe reziduale. Suportul utilizat pentru impregnare este cărbunele activ granulat, cu formă cilindrică (cod Scharlau CA0346).

4.4.2. METODE DE CARACTERIZARE A ADSORBANȚILOR

Pentru caracterizarea adsorbanților metalici și bimetalici preparați, s-au utilizat metode pentru determinarea structurii și compoziției acestora.

Aceste sinteze de adsorbanți și apoi caracterizarea adsorbanților ca și determinarea capacității de adsorbție ale adsorbanților sintetizați și caracterizați au fost făcute în laboratoarele din UPG Ploiești, Facultatea Tehnologia Petrolului și Petrochimie, Departamentele “Chimie” și “Ingineria Prelucrării Petrolului și Protecției mediului”.

CAPITOLUL 5. EVALUAREA POLUĂRII ATMOSFERICE ÎN MUNICIPIUL PLOIEȘTI

5.1. EVALUAREA POLUĂRII ATMOSFERICE ÎN MUNICIPIUL PLOIEȘTI CU PARTICULE IN SUSPENSIE

Monitorizarea concentrației de particule a oferit un screening al evoluției numărului de particule de la 0,3 la 10 microni (PN/cm^3) în timpul perioadei de restricții cauzate de pandemia de COVID-19. Tendința particulelor de dimensiuni de la 0,3 la 10 microni a arătat că numărul de particule a scăzut din momentul în care școlile și universitățile au fost închise până la restricția mobilității (21 martie) când traficul a crescut din cauza mobilității oamenilor pentru a se pregăti pentru restricții.

Figura 5.1. prezintă concentrațiile fracțiilor de masă ale particulelor separate în funcție de mărime ($\mu\text{g m}^{-3}$) înregistrate cu Lighthouse HH 3016 IAQ între 8 și 11 a.m. Rezultatele au arătat

concentrații scăzute pentru toate fracțiile în timpul blocării și în perioada următoare. Aceste concentrații ar putea fi atribuite emisiilor industriale deoarece traficul a fost parțial restricționat și încălzirea locuinței a fost redusă în această perioadă. În timpul restricțiilor de circulație concentrațiile au fost mult mai scăzute în comparație cu o zi obișnuită pentru PM10 ($\sim 50 \mu\text{g m}^{-3}$) și PM2.5 ($\sim 20 \mu\text{g m}^{-3}$), înregistrate la sub $20 \mu\text{g m}^{-3}$ (PM10) și $8 \mu\text{g m}^{-3}$ (PM2.5). Acestea sunt reduceri importante ale nivelurilor ambientale de poluare cu particule într-un interval orar, care este în mod normal caracterizat de una dintre cele mai mari concentrații.

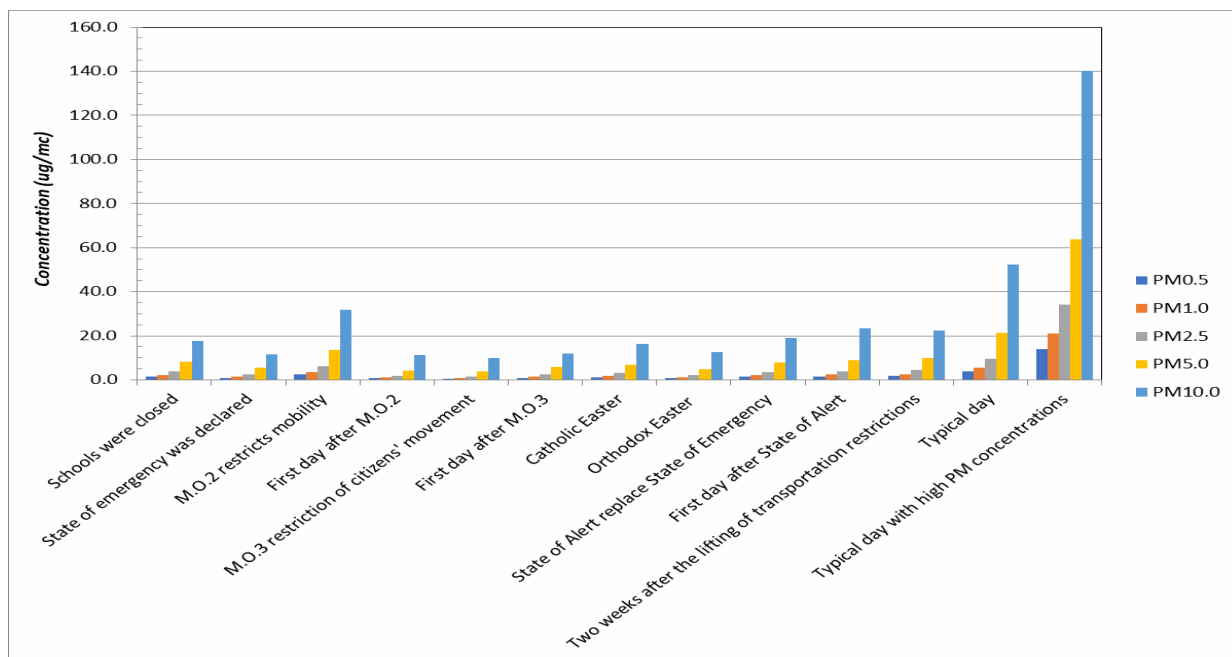


Figura 5.1. Serii cronologice ale concentrațiilor fracțiilor de masă de particule ($\mu\text{g m}^{-3}$) înregistrate la Ploiești în 2020 în diferite momente importante care au caracterizat perioada de izolare comparativ cu o zi tipică fără/cu încărcare semnificativă de PM

5.2. EVALUAREA POLUĂRII ATMOSFERICE ÎN MUNICIPIUL PLOIEȘTI CU BENZEN

5.2.1. DIFERENȚELE DINTRE DIFERITELE LOCAȚII ALE MUNICIPIULUI ȘI SUBURBIILE SALE

Analiza seriilor de timp pentru fiecare stație a arătat variația concentrațiilor de benzen în fiecare locație pentru cei trei ani (**Tabelul 5.3.**). În general, media anuală a tuturor stațiilor a fost aproape similară între ani, adică 3.46 în 2019, 3.41 în 2020 și respectiv 3.63 $\mu\text{g m}^{-3}$ în 2021.

5.2.2. DIFERENȚELE DINTRE ANI BAZATE PE SERIA TEMPORALĂ AGREGATĂ (2019-2021)

Serii temporale de medii lunare pentru toate cele șase stații au fost agregate pentru a avea o imagine mai bună a tendințelor din zona studiată. **Figura 5.4.** prezintă dinamica concentrațiilor de benzen.

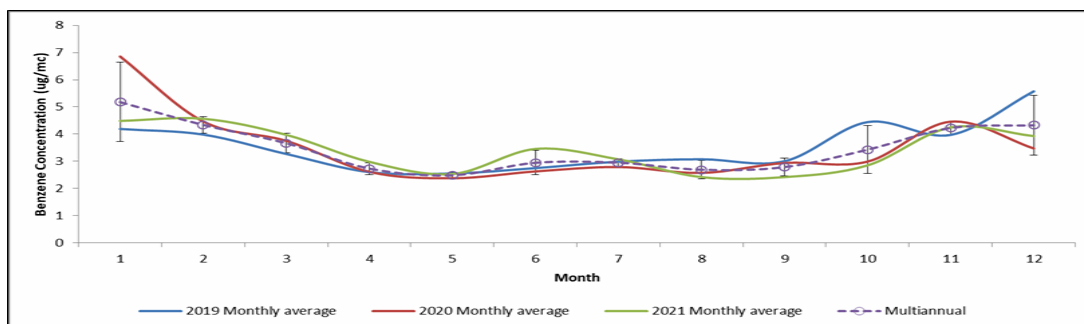


Figura 5.4. Serii temporale agregate cu benzen de medii lunare pentru toate cele şase staţii ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) din zona Ploieşti între 2019 şi 2021; barele de eroare reprezintă abaterea standard între ani.

Lunile reci tind să atingă concentraţii mai mari, comparativ cu cele calde. În 2020, a existat o uşoară reducere între aprilie şi iulie, comparativ cu ceilalţi doi ani potenţial legaţi de restricţiile de izolare. Pe baza mediilor lunare agregate, cea mai scăzută concentraţie de benzen a fost în luna mai ($\sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), în timp ce cea mai mare a fost în ianuarie ($\sim 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Figura 5.5. prezintă două studii de caz privind distribuţia spaţială a benzenului în zona Ploieşti. Prima prezintă interpolarea concentraţiilor medii multianuale care arată că zona de sud este mai afectată de prezenţa benzenului. Cu toate acestea, întreaga zonă se confruntă cu concentraţii similare. Al doilea studiu de caz evidenţiază rezultatele de dispersie HYSPLIT pentru cea mai mare concentraţie de benzen ($190.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$) înregistrată la 29 iulie 2021 (4:00 am) la staţia PH-4 cu straturi calculate la fiecare 25 min (3 ore). S-a remarcat că dispersia poluanţilor a avut o formă eliptică orientată spre sud care nu a afectat municipiul. Acest lucru a fost confirmat de datele înregistrate de la staţiile rămase, care au arătat valori uzuale de la 4:00 am până la 12 am (la 12:00 am, concentraţia la PH-4 a atins $2.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

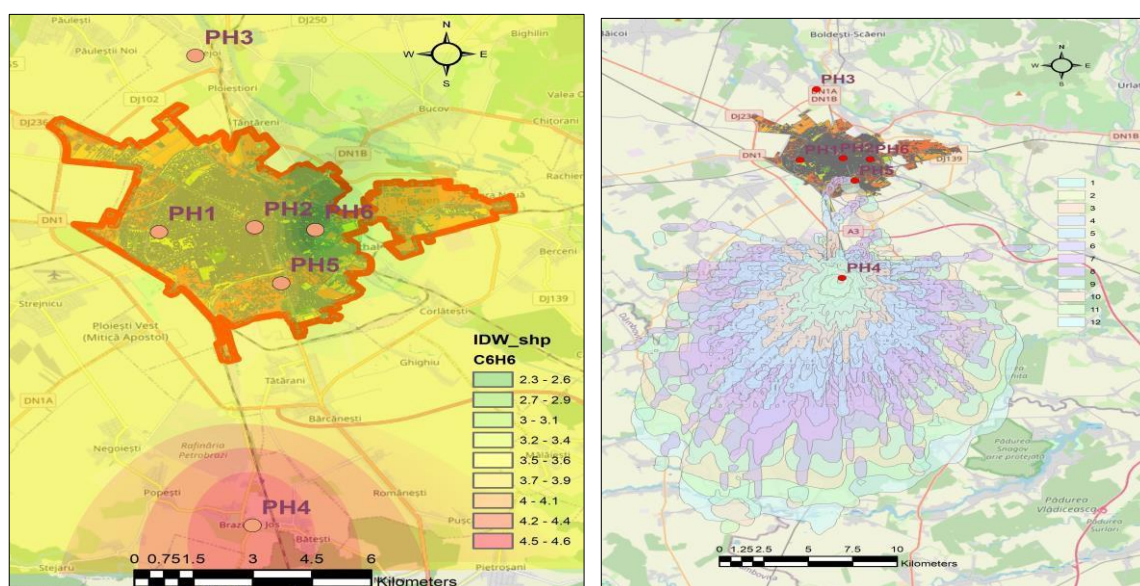


Figura 5.5. Simularea distribuţiei spaţiale a benzenului. Stânga: Rezultatele algoritmului de ponderare a distanţei inverse pentru mediile multianuale ale benzenului ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) pe baza

înregistrărilor de la cele șase stații din municipiul Ploiești. Dreapta: rezultatele de dispersie HYSPLIT pentru cea mai mare concentrație de benzen ($190.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$) înregistrată la 29 iulie 2021 (4:00 a.m.) la stația PH-4 cu straturi calculate la fiecare 25 de minute (1–12).

CAPITOLUL 6. STUDIU EXPERIMENTAL DE REDUCERE A EMISIILOR DE HIDROCARBURI AROMATICE

Scopul acestui studiu experimental este a aplica un proces de tratare a poluanților de tip hidrocarburi aromatice, utilizând adsorbanti preparați în acest scop, compuși care așa cum a rezultat în urma monitorizării calității aerului, poluează zona Ploiești.

Studiul literaturii a evidențiat faptul rolul determinant al capacității de adsorbție a adsorbantilor este dat atât de interacțiunile dintre adsorbant și substanța adsorbită, cât și de concentrația porilor cu diametrul apropiat de diametrul cinetic al poluantului. Din acest motiv în teză, s-a preparat un biocărbune cu o hidrofobicitate apropiată de cea a hidrocarburilor aromatice volatile, iar pentru realizarea studiului experimental s-a selectat toluenul deoarece prezintă un diametru cinetic intermediar între hidrocarbura aromatică mononucleară nesubstituită, respectiv benzenul și hidrocarburi aromatice mononucleare cu substituenți mai voluminoși, precum xilenii și etilbenzenul.

6.1. PREPARAREA ȘI CONDIȚIONAREA BIOCĂRBUNELUI DIN SÂMBURI DE STRUGURI

În procesele industriale au fost dezvoltate numeroase metode pentru a elimina sau recupera COV precum: absorbția, adsorbția, condensarea, oxidarea, incinerarea. Adsorbția poate fi considerată o alternativă la procesele de distilare, absorbție sau extracție. Astfel adsorbția a fost recunoscută în comparație cu alte tehnologii de tratare ca o metoda eficientă și economică de reducere a emisiei de COV datorită consumului redus de energie și costului scăzut de operare.

În cazul procesului de adsorbție proprietatea cea mai importantă este capacitatea de adsorbție, aceasta este de regula diferită în funcție de polaritatea și diametrul componentilor amestecului. Pentru aplicarea acestei proceduri de depoluare trebuie luată în considerare și desorbția în vederea regenerării adsorbantului, deoarece aceasta reprezintă o dificultate majoră în aplicațiile industriale care implică procese de adsorbție. O altă dificultate a procesului de adsorbție a reprezentat-o regenerarea termică și obținerea unor adsorbanti cu calități constante.

6.1.2. APARATURA DE LUCRU ȘI MODUL DE LUCRU

Prepararea cărbunelui activ s-a realizat într-o instalație de piroliză în sistem semicontinuu. Instalația de piroliză este prezentată în **Figura 6.1.** Aceasta este compusă din reactorul de piroliză (4) prevăzut cu încălzire electrică în cuptorul de piroliză (3), termostatat, prevăzut cu termocupluri (TC) pentru reglarea și afișarea temperaturii în cuptor și în interiorul reactorului. Reactorul este realizat din oțel inoxidabil cu diametrul interior de 25 mm și lungime de 350 mm.

Se încarcă reactorul cu semințele de struguri condiționate după care instalația de piroliză este purjată cu gaz inert din butelia cu azot (1) pentru îndepărtarea oxigenului, cu un debit de 50 ml/min. Se reglează temperatura la valoare propusă și se pornește încălzirea reactorului. Gazele de piroliză rezultate în timpul procesului de piroliză sunt răcite în condensatorul (5) răcit cu apă. După finalizarea procesului de piroliză se oprește încălzirea reactorului. Biocărbunele rezultat este cântărit, caracterizat și utilizat în experimentele de adsorbție.

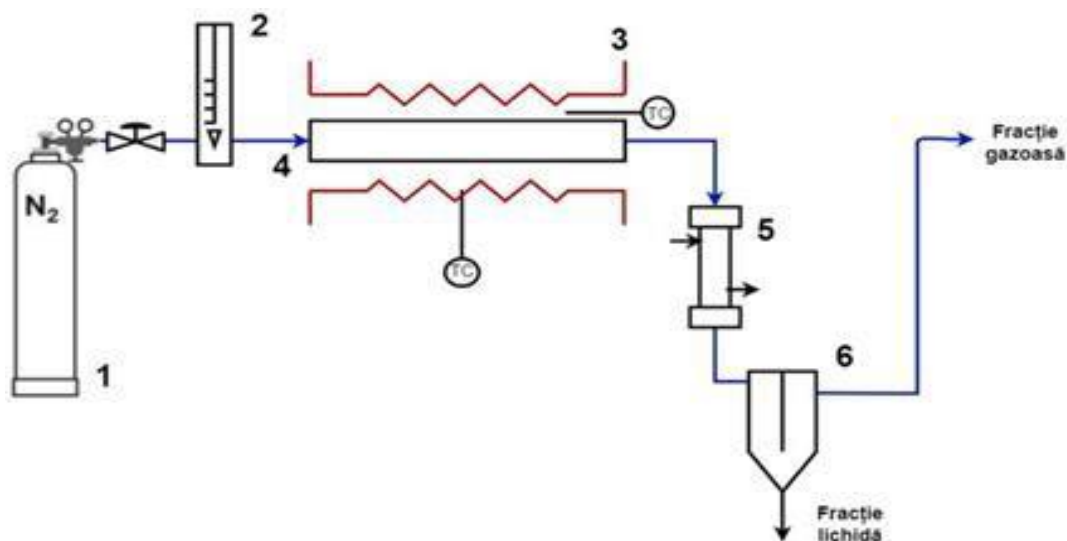


Figura 6.1. Schița instalației de piroliză a sâmburilor de struguri

6.1.3. EXPERIMENTĂRI DE OBȚINERE A BIOCĂRBUNELUI DIN SÂMBURI DE STRUGURI PENTRU TESTE DE ADSORBȚIE A COMPUȘILOR AROMATICI

6.1.3.1 Preparare adsorbant cu cărbune din semințe de struguri fără pretatament

Am cântărit 141 g sâmburi struguri congelați, după spălare și îndepărtarea parțială a umidității într-o etuvă cu circulație de aer la 42°C timp de 4h rezultă 102g, apoi după menținere timp de 24h la 105°C rezultă 63.9 g. Înainte de a fi supuși procesului de piroliză, sâmburii de struguri prezentați în **Figura 6.2.,** au fost spălați cu apă distilată în trei porții egale, la raport masic sâmburi:apă de 1:5, apoi uscați la o etuvă cu circulație de aer la 105°C timp de 24h.



Figura 6.2. Sâmburi de struguri înainte de a fi supuși pirolizei

Prin piroliza a 100 g sâmburi de struguri fără pretratament au rezultat 42 g biocărbune, caracterizați și folosiți în cadrul programului experimental, deci randamentul în cărbune activ a fost de 42%.

6.1.3.2. Preparare adsorbant cu cărbune din semințe de struguri și pretratament cu H_3PO_4 85%

Într-un pahar Berzelius s-au introdus 100 g sâmburi de struguri peste care s-au adăugat 20g acid fosforic 85%, amestecate cu o baghetă de sticlă și menținute timp de 24h la 105°C într-o etuvă cu circulație de aer. Prin piroliza a 100 g sâmburi de struguri cu pretratament acid fosforic s-au obținut 46.2 g biocărbune, prezentat în **Figura 6.3**.



Figura 6.3. Biocărbune rezultat din sâmburi de struguri în prezență de acid fosforic

6.1.3.3 Preparare adsorbant cu carbune din seminte de struguri și pretratament cu $ZnCl_2$

Într-un pahar Berzelius s-au introdus 100 g sâmburi de struguri peste care s-au adăugat 12g clorură de zinc, dizolvate în 30 ml apă distilată, amestecate cu o baghetă de sticlă și menținute timp de 24h la 105°C într-o etuvă cu circulație de aer. Rezultatele analizei termogravimetrice ale sâmburilor de struguri pretratați cu clorura de zinc sunt prezentate în **Figura 6.5**.

Din piroliza a 100 g sâmburi de struguri cu pretratament acid fosforic au rezultat 48 g biocărbune (**Figura 6.4**).



Figura 6.4 Biocărbune rezultat din sâmburi de struguri în prezență de clorură de zinc

6.2. CARACTERIZAREA ADSORBANȚILOR PREPARAȚI

6.2.1 ANALIZE TERMOGRAVIMETRICE TGA/DTG

6.2.1.1 Analiza termică a adsorbanților preparați din sâmburi de struguri

Analiza termică a sâmburilor de struguri și a adsorbanților preparați din sâmburi de struguri a fost realizată cu un aparat DuPont Thermal Analyst 2000/2100 cuplat cu un modul 951 Thermogravimetric Analyzer. Analiza TGA este prezentată în **Figura 6.5**, sub forma unei curbe a pierderii de masă. Graficul DTG prezintă viteza de descompunere a materialului supus procesului de piroliză și evaluat în % față de starea inițială pe unitate de timp. Programul de temperatură este stabilit până la 800°C, mediul de reacție este controlat.

Parametrii de lucru au fost: se introduc aprox. 50 mg de probă într-un creuzet de platină, încălzit, cu viteza de încălzire 20 °C/min în atmosferă de gaz inert cu un debit de 50 ml/min, de la temperatura camerei până la 800°C și se înregistrează pierderea de masă cu temperatura, cu ajutorul unei balanțe.

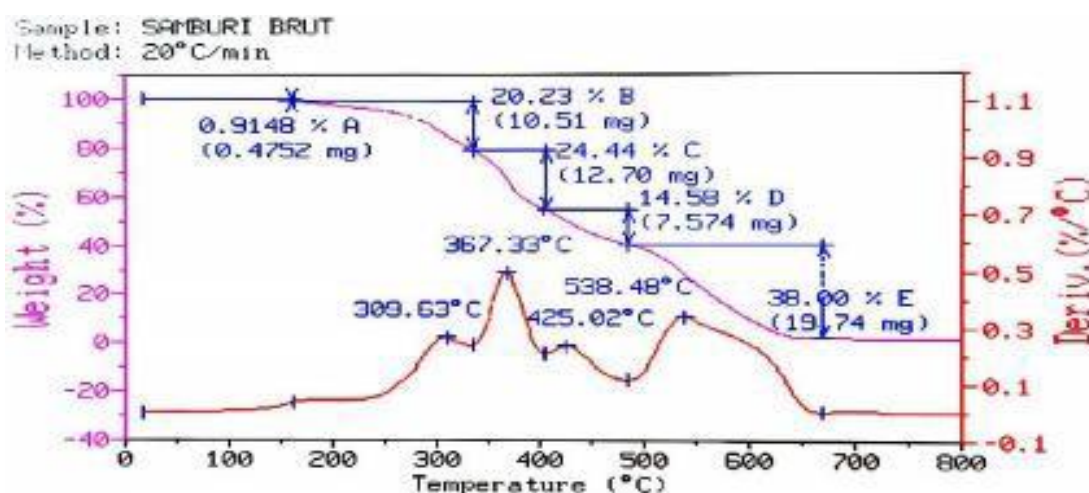


Figura 6.5 Analiza termogravimetrică (TGA) a mostrei de sâmburi de struguri

Analiza termogravimetrică (TGA) a mostrei de sâmburi de struguri fără pretratament arată pierderi de masă mari pe cele patru trepte de degradare înregistrate, aproximativ de 20.23% pe prima

treapta de degradare, în intervalul de temperatură 20-330°C reprezentând evaporarea compușilor volatili sau a umidității adsorbite pe suprafața adsorbantului. În a doua treaptă de degradare termică, observăm o pierdere de masă de 24.44%, în intervalul de temperatură 330 – 400 °C. Această treaptă poate fi asociată cu procese de descompunere sau transformare termică a componentelor adsorbantului, cum ar fi materialele carbonizate sau compuși metalici. În cea de-a treia etapă a degradării termice, s-a înregistrat o pierdere de masă de 14.58% în intervalul de temperatură de 400-500°C. Ultima etapă a procesului indică o pierdere de masă de 38%, în domeniul de temperatură de 500-670°C. Această treaptă poate fi interpretată ca fiind asociată cu procesele finale de descompunere sau transformare termică a componentelor sau cu procese de oxidare a materialelor carbonizate.

6.2.1.2. Analiza termogravimetrică (TGA) a sâmburilor de struguri pretrați cu acid fosforic

Curba termogravimetrică a adsorbantului pe bază de sâmburi de struguri pretratați cu acid fosforic este prezentată în **Figura 6.6**.

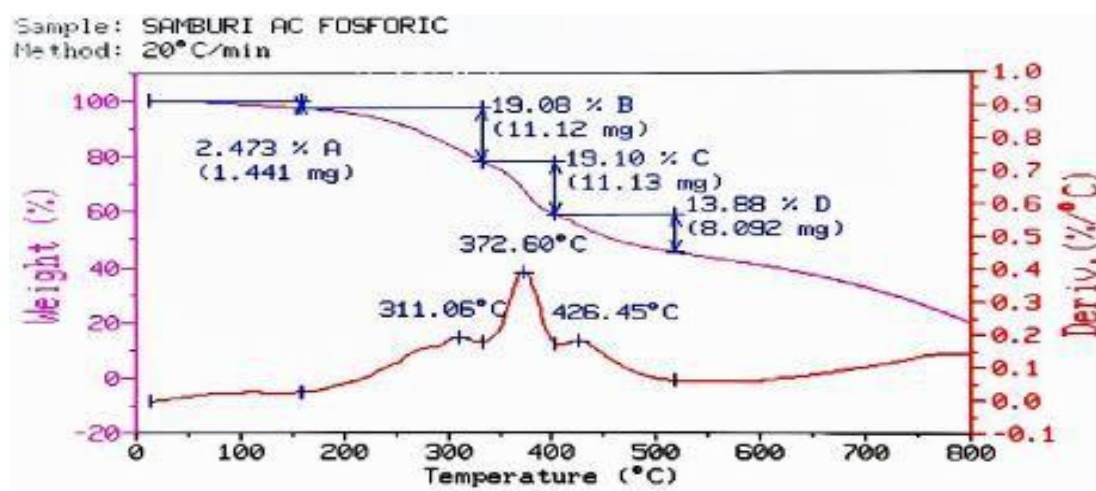


Figura 6.6. Analiza termogravimetrică (TGA) a mostrei de sâmburi de struguri pretrate cu acid fosforic

Pentru adsorbantul pe bază de sâmburi de struguri pretratate cu acid fosforic se pot observa pierderi de masă foarte mari pe trei trepte de degradare înregistrate.

6.2.1.3 Analiza termogravimetrică a sâmburilor de struguri pretratați cu clorura de zinc

Rezultatele analizei termogravimetrice ale sâmburilor de struguri pretratați cu clorura de zinc sunt prezentate în **Figura 6.7**.

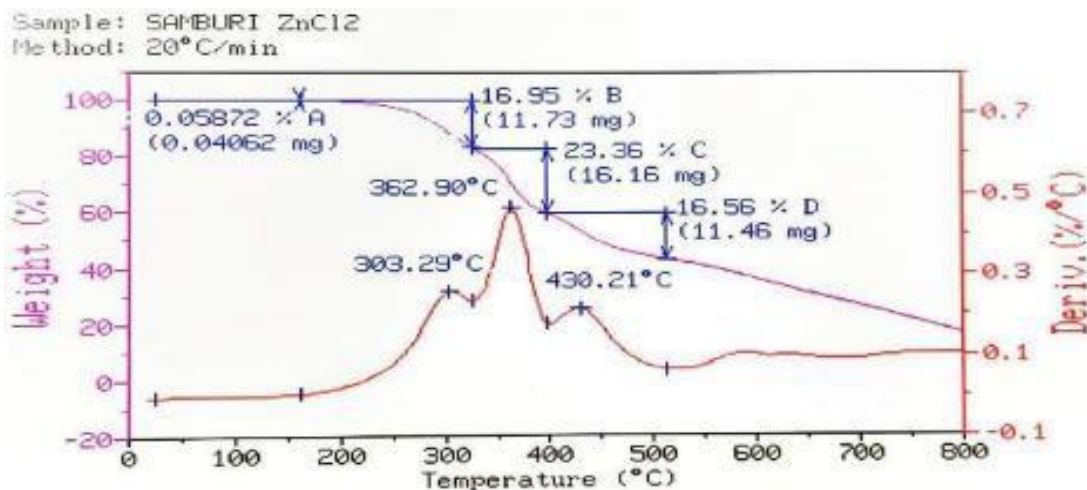


Figura 6.7. Analiza termogravimetrică (TGA) a mostrei de sâmburi de struguri pretratate cu clorura de zinc

Pentru adsorbantul pe bază de sâmburi de struguri pretratate cu clorura de zinc se pot observa pierderi de masă foarte mari pe cele trei trepte de degradare înregistrate.

6.2.2. CARACTERIZAREA BIOCARBUNELUI PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICĂ DE BALEIAJ (SEM/EDS)

6.2.2.1. Biocărbune fără pretratament

Analiza de microscopia electronică de scanare (SEM) este prezentată în **Figura 6.8**. Se observă ca probele sunt relativ omogene. La o mărire a imaginii se pot observa pori, de regula cilindrici cu forme alungite de diferite diametre. Din analizele SEM efectuate, din punct de vedere al dimensiunilor particulelor, adsorbantul are particule de diferite forme, formând conglomerate de dimensiuni variate.

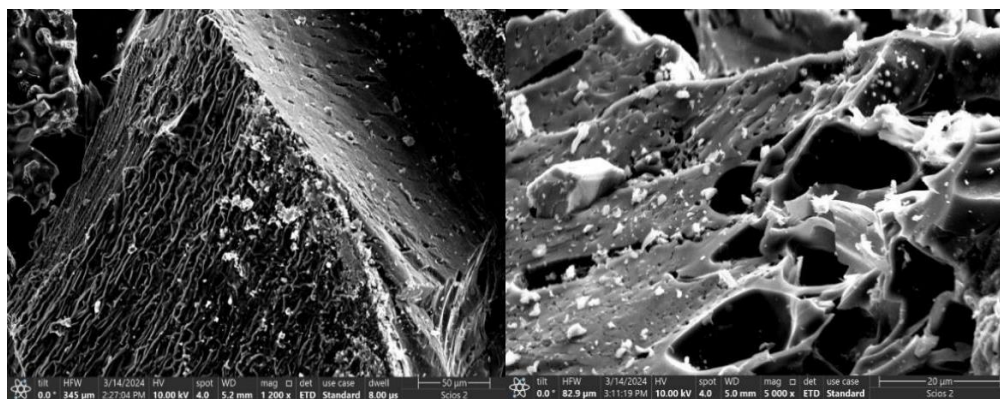


Figura 6.8. Imagini SEM ale biocărbunelui fără pretratament

Compoziția adsorbantului determinată prin EDS este prezentată în **Figura 6.9.**, iar în **Tabelul 6.3.** este prezentat conținutul în elemente. Cea mai mare concentrație o prezintă carbonul,

de 92,82%.

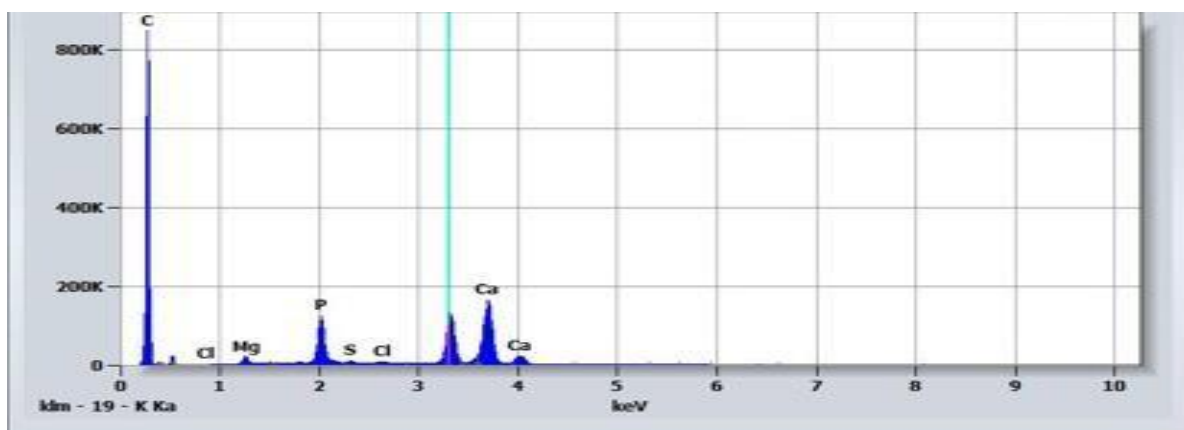


Figura 6.9. Compoziția elementară biocărbune fără pretratament, determinate prin EDS

6.2.2.2 Biocărbune obținut prin tratare cu acid fosforic

Analiza de microscopia electronică de scanare este prezentată în **Figura 6.10**. Se observă că proba este parțial neomogenă, zona albă reprezentand granule de acid polifosforic aglomerat. La o mărire a imaginii se pot observa porii, cu o distribuție aproximativ omogenă, de diferite diametre.

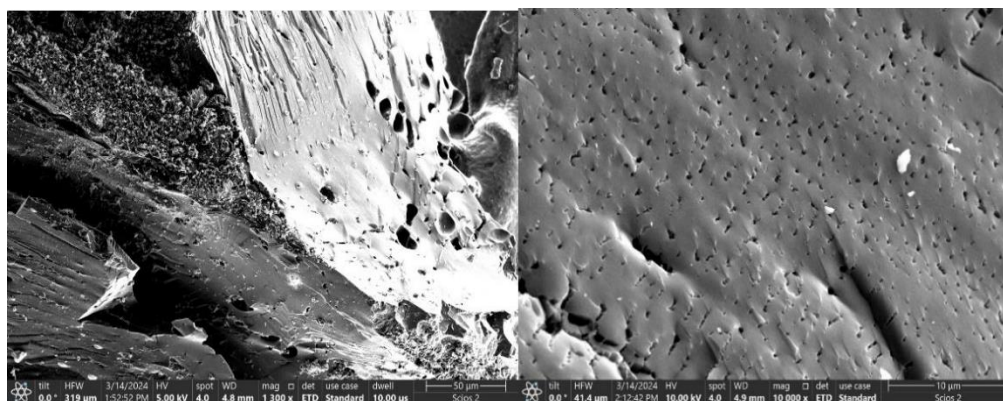


Figura 6.10. Imagini SEM ale biocărbunelui tratat cu acid fosforic

Compoziția adsorbantului determinată prin EDS este prezentată în **Figura 6.11**.

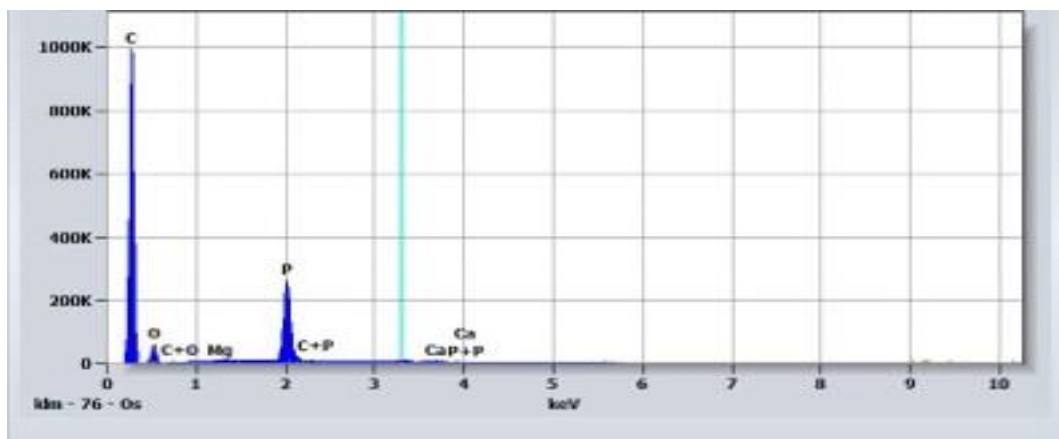


Figura 6.11. Compoziția elementară a biocărbunelui tratat cu acid fosforic, determinate prin EDS

Din analiza compoziției reiese conținut mare de carbon (79.07%), oxigen (14.33%) și fosfor (6.44%).

6.2.2.3 Biocărbune obținut prin tratare cu clorura de zinc

Analiza de microscopia electronică de scanare este prezentată în **Figura 6.12.**

Se observă că proba este parțial neomogenă, zona albă reprezentând granule de clorură de zinc aglomerat. La o mărire a imaginii se pot observa porii, cu o formă neregulată, o distribuție aproximativ omogenă, de diferite diametre.

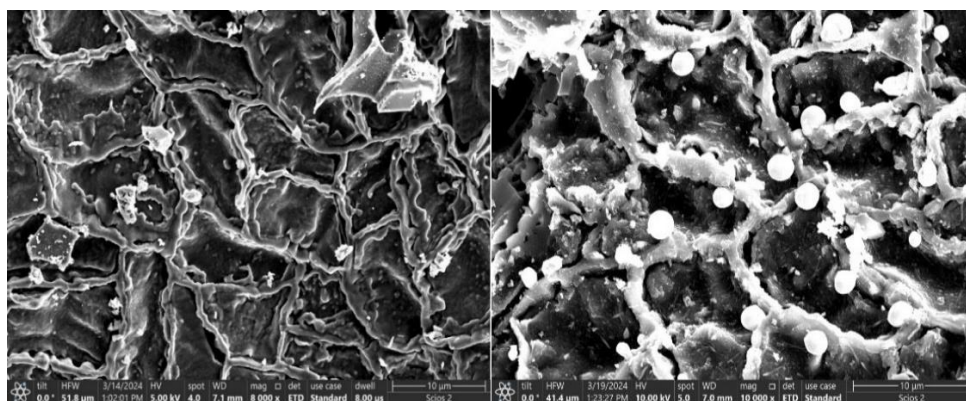


Figura 6.12. Imagini SEM ale biocărbunelui tratat cu clorura de zinc

Compoziția adsorbantului determinată prin EDS este prezentată în **Figura 6.13.**

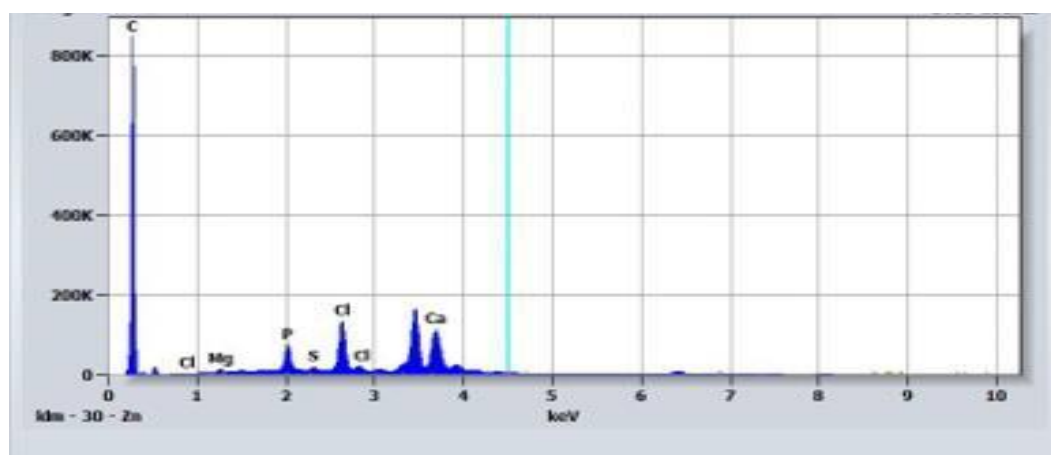


Figura 6.13. Compoziția elementară a biocărbunelui tratat cu clorură de zinc, determinate prin EDS

Din analiza compoziției reiese că concentrația de zinc depusă este foarte mică.

6.2.3 DETERMINAREA CARACTERISTICILOR STRUCTURALE BET PENTRU CĂRBUNE ACTIV OBȚINUT DIN SÂMBURI DE STRUGURI

Caracteristicile texturale ale adsorbantilor analizați au fost studiate prin intermediul măsurătorilor de adsorbție a azotului. Determinarea suprafeței specifice a fost efectuată prin aplicarea

metodei BET, axându-ne pe porțiunea liniară a izotermei de adsorbție. În același context, volumul total al porilor, aria totală și diametrul mediu al acestora au fost obținute prin metoda BJH, utilizând datele din ramura de desorbție a izotermei.

6.2.3.1. Cărbune activ obținut din sâmburi de struguri neaditivați

În **Figura 6.14.** este prezentată izoterma de adsorbție/desorbție a cărbunelui activ obținut din sâmburi de struguri neaditivați. Modelul BET presupune adsorbția multistrat a gazului pe suprafața adsorbantului.

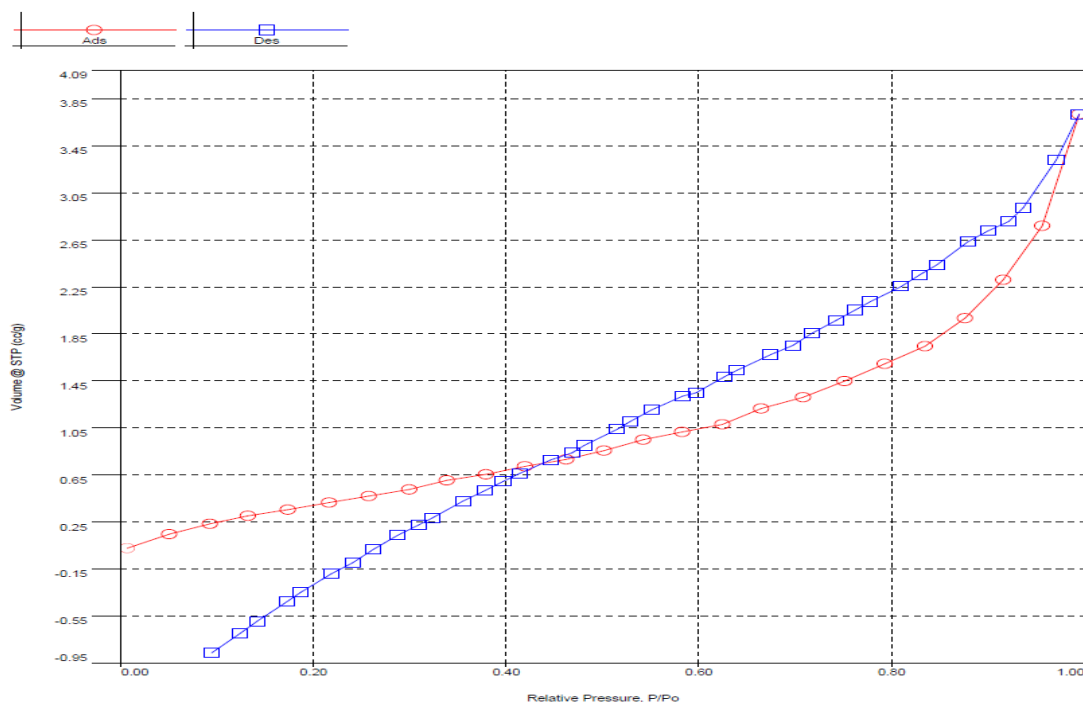


Figura 6.14. Izoterma de adsorbție pentru cărbune din sâmburi de struguri neaditivați

Izoterma de adsorbție este de tip IV cu o buclă de histerezis H1.

Diagrama distribuției de pori a adsorbantului de tip cărbune activ obținut din sâmburi de struguri neaditivați este prezentată în **Figura 6.15.**

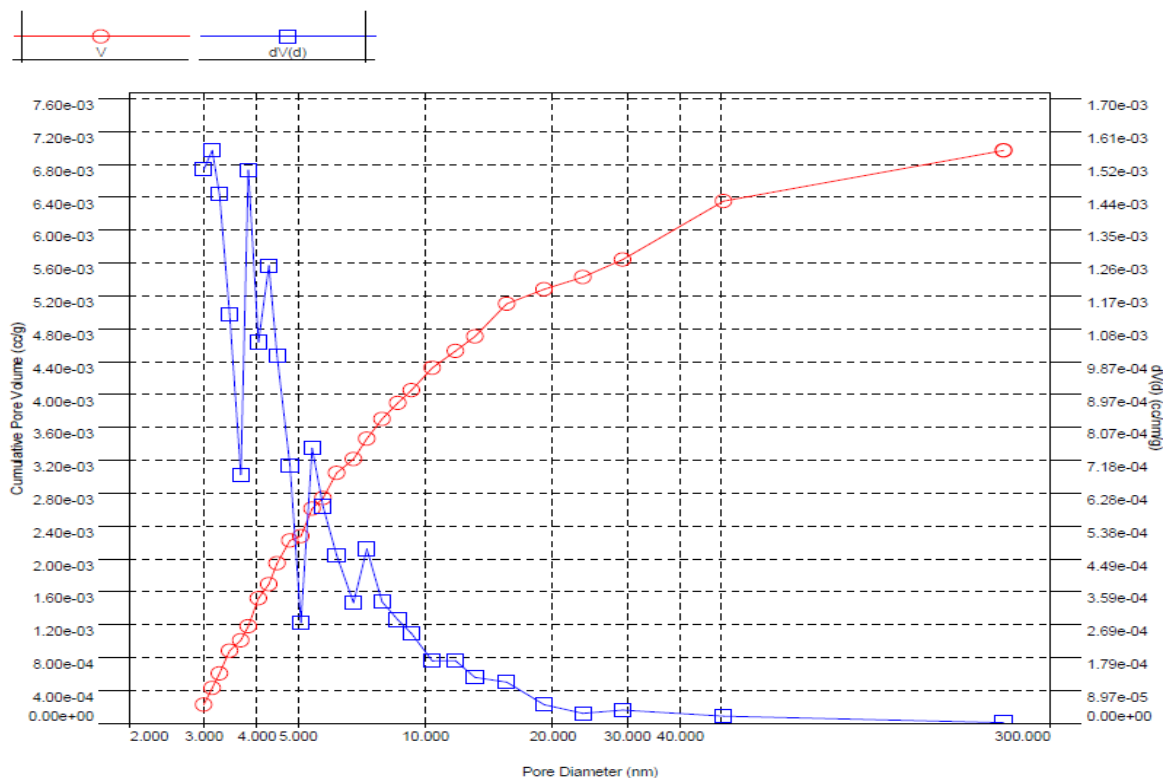


Figura 6.15. Curbele obținute prin metoda BJH desorbție $dV(d)$ pentru cărbune activ din sâmburi de struguri neaditivați

Procesul de adsorbție se concentrează în principal în macropori, iar cea mai mare cantitate de gaz adsorbit de probă se înregistrează la punctul de presiune maximă al izotermei.

Caracteristicile texturale pentru cărbune activ din sâmburi de struguri neaditivați, obținute prin metodele BET și BJH sunt prezentate în **Tabelul 6.6**.

Tabelul 6.6. Caracteristici texturale ale adsorbantului

Denumire	Suprafața specifică (m^2/g)	Volumul total al porilor (cm^3/g)	Diametrul mediu al porilor (nm)
Cărbune din semințe de struguri netratați	2.187	0.0071	3.135

Din distribuția porilor se constată că diametrul mediu este 3.135 nm, suprafața specifică 2.187 m^2/g și volumul total 0.0071 cm^3/g . Adsorbantul se caracterizează prin suprafață specifică mică, volum relativ scăzut al porilor și o distribuție multimodală a mezoporilor, ceea ce indică o bună accesibilitate a centrilor de adsorbție.

6.2.3.2. Cărbune obținut din sâmburi de struguri cu pretrătrament ZnCl_2

În **Figura 6.16**, este prezentată izoterma de adsorbție/desorbție a cărbunelui activ obținut din sâmburi de struguri pretrătați cu ZnCl_2 .

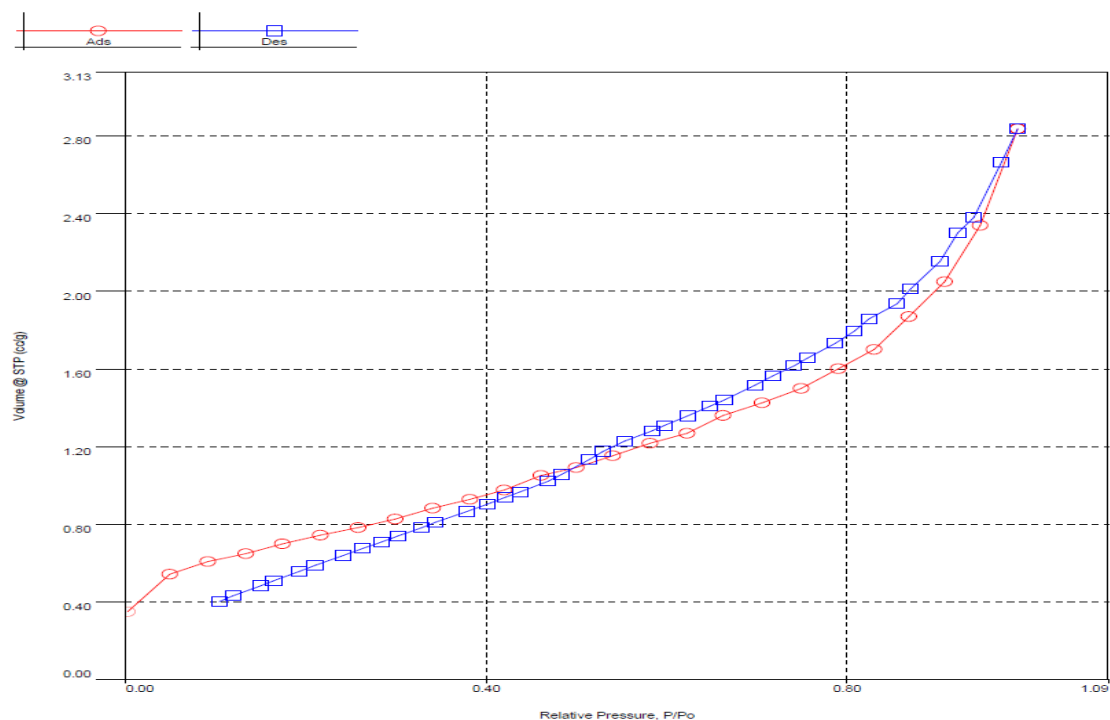


Figura 6.16. Izoterma de adsorbție pentru cărbune din sămburi de struguri pretratați cu ZnCl_2 . Izoterma de adsorbție pentru acest adsorbant este de tip IV cu o buclă de histerezis H1. Diagrama distribuției de pori a adsorbantului de tip cărbune activ obținut din sămburi de struguri pretratați cu ZnCl_2 este prezentată în **Figura 6.17**.

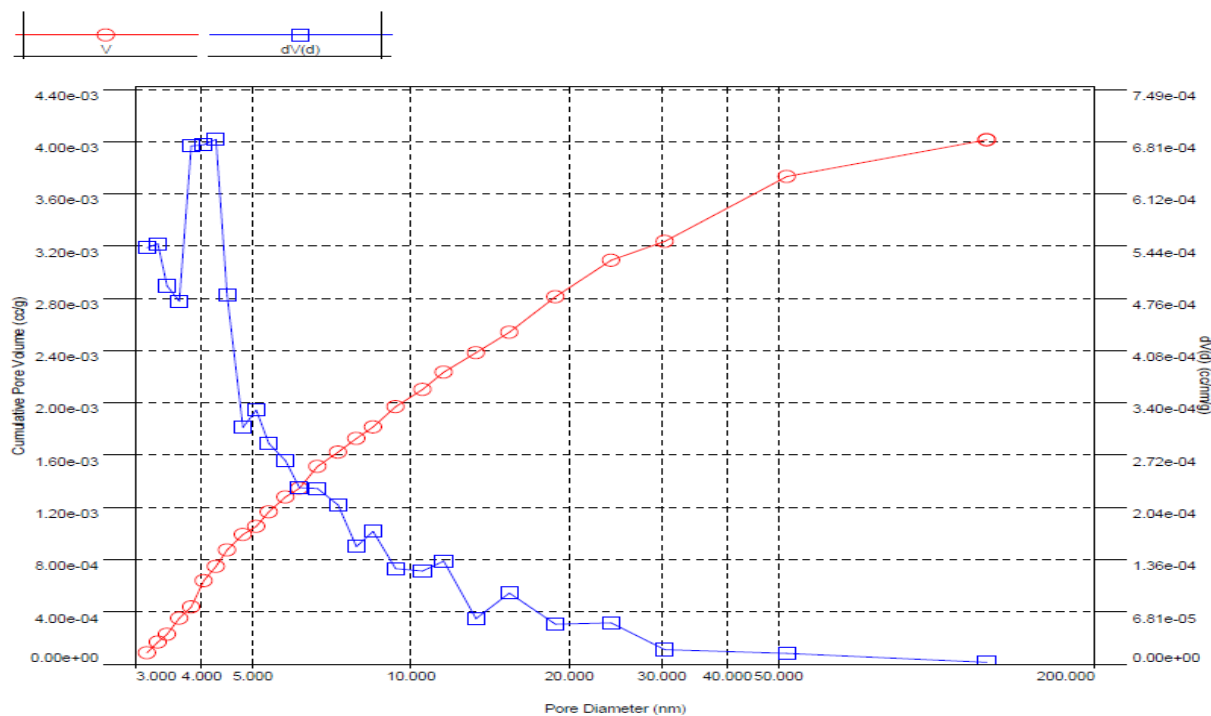


Figura 6.17. Curbele obținute prin metoda BJH desorbție $dV(d)$ pentru cărbune activ din sămburi de struguri pretratați cu ZnCl_2

Adsorbția majoritară are loc în macropori, după cum se observă în figura de mai sus.

Caracteristicile texturale pentru cărbune activ din sâmburi de struguri pretratați cu ZnCl_2 , obținute prin metodele BET și BJH sunt prezentate în **Tabelul 6.7**.

Tabelul 6.7. Caracteristici texturale ale adsorbantului

Denumire	Suprafața specifică (m^2/g)	Volumul total al porilor (cm^3/g)	Diametrul mediu al porilor (nm)
Cărbune pretratată cu ZnCl_2	2.697	0.0057	5.833

Din distribuția porilor se constată că diametrul mediu este 5.833nm, suprafața specifică $2.697\text{m}^2/\text{g}$ și volumul total $0.0057\text{cm}^3/\text{g}$.

6.2.3.2. Cărbune obținut din sâmburi de struguri cu pretratament H_3PO_4

În **Figura 6.18** este prezentată izoterma de adsorbție/desorbție a cărbunelui activ obținut din sâmburi de struguri pretratați cu H_3PO_4

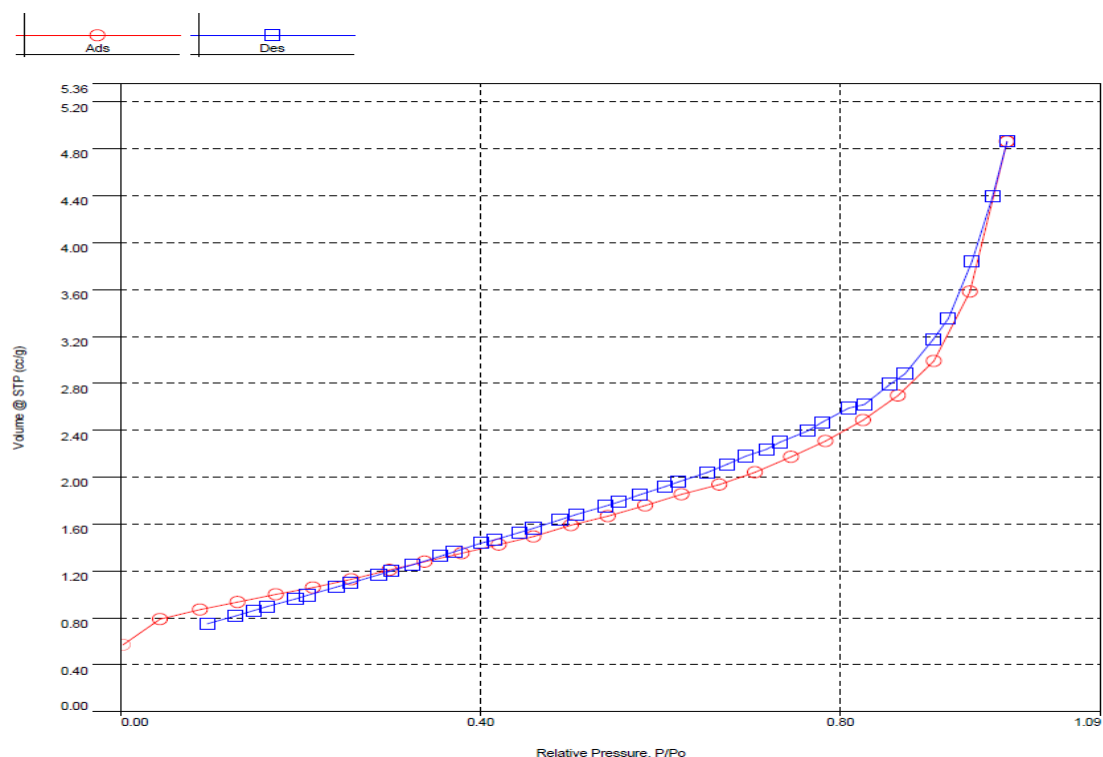


Figura 6.18. Izoterma de adsorbție pentru cărbune din sâmburi de struguri pretratate cu H_3PO_4

Izoterma de adsorbție pentru acest adsorbant este de tip IV cu o buclă de histeresis H1.

Diagrama distribuției de pori a adsorbantului de tip cărbune activ obținut din sâmburi de struguri pretratați cu H_3PO_4 este prezentată în **Figura 6.19**.

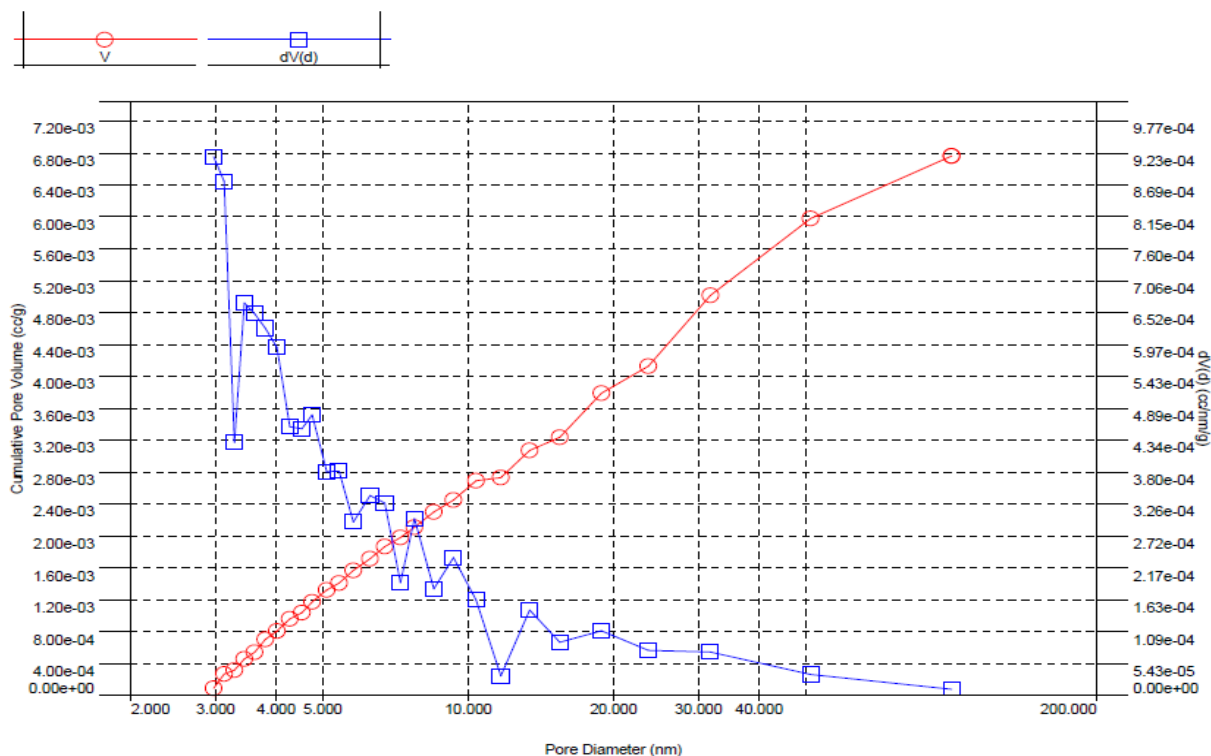


Figura 6.19. Curbele obținute prin metoda BJH desorbție $dV(d)$ pentru cărbune activ din sămburi de struguri pretratați cu H_3PO_4

Adsorbția majoritară are loc în macropori, după cum se observă în figura de mai sus.

Caracteristicile texturale pentru cărbune activ din sămburi de struguri pretratați cu H_3PO_4 , obținute prin metodele BET și BJH sunt prezentate în **Tabelul 6.8**.

Tabelul 6.8. Caracteristici texturale ale adsorbantului

Denumire	Suprafața specifică (m^2/g)	Volumul total al porilor (cm^3/g)	Diametrul mediu al porilor (nm)
Cărbune- H_3PO_4	2.778	0.0054	5.754

Din distribuția porilor se constată că diametrul mediu este 5.754 nm, suprafața specifică 2.778 m^2/g și volumul total 0.0054 cm^3/g . Caracteristicile texturale prezentate comparativ pentru adsorbantii studiați, obținute prin metodele BET și BJH sunt prezentate în **Tabelul 6.9**.

Din tabelul 6.9. se observă că suprafața specifică a cărbunelui activ crește cu aproximativ 20% după tratarea cu superacizi, creșterea fiind mai mare în cazul cărbunelui tratat cu acid fosforic. Diametrul mediu al porilor crește de asemenea după aditivare, creșterea fiind cu peste 86% față de cărbunele neaditivat. Creșterea este mai mare în urma tratării cu clorura de zinc. În schimb volumul total al porilor scade în urma aditivării scăderea fiind mai accentuată în cazul aditivării cu clorura de zinc.

Tabelul 6.9. Analize BET pentru adsorbanți de tip cărbune din sâmburi de struguri

Nr. crt.	Denumire	Suprafața specifică (m ² /g)	Volumul total al porilor (cm ³ /g)	Diametrul mediu al porilor (nm)
1.	Cărbune netratat	2.187	0.0071	3.135
2.	Cărbune-ZnCl ₂	2.697	0.0057	5.833
3.	Cărbune-H ₃ PO ₄	2.778	0.0054	5.754

6.3. EXPERIMENTĂRI DE ADSORBȚIE A TOLUENULUI

Testarea capacității de adsorbție a adsorbanților preparați pentru purificarea aerului contaminat cu hidrocarburi aromatice a fost efectuată pe un flux gazos ce conține toluen. Selectarea toluenului a fost justificată de toxicitatea mai redusă a acestuia față de benzen, în condițiile unui diametru spațial apropiat cu acesta. Antrenantul folosit a fost azotul. Hidrocarburile aromatice precum benzenul, toluenul și etilbenzenul din amestecurile gazoase sunt determinate prin analiza cromatografică. Pentru determinarea cantitativă a concentrațiilor acestor hidrocarburi am folosit un cromatograf dotat cu detector TCD.

6.3.1. INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ DE ADSORBȚIE

Pentru experimentele de adsorbție a fost utilizată instalația experimentală prezentată în **Figura 6.20**. Instalația experimentală la nivel de laborator este compusă dintr-o butelie de gaz sub presiune (azot), reductor de presiune, regulator de debit, rotametrul pentru înregistrarea debitului de gaz, barbotor, absorber-desorber termostatat cu manta de încălzire electrică, cromatograf de gaze GCHF 18.3 cu detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*).

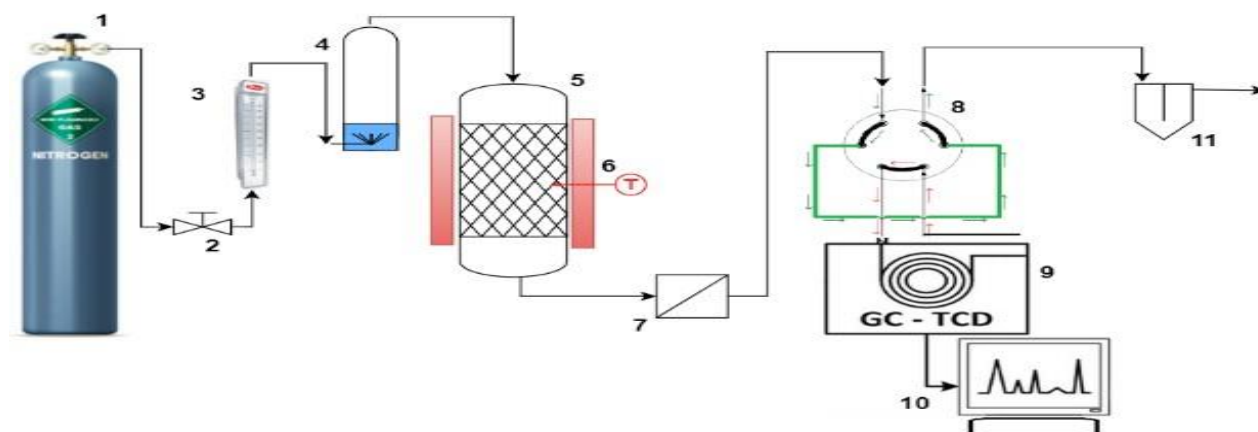


Figura 6.20. Schema instalației experimentale de adsorbție: 1- butelie de gaz cu regulator de presiune; 2- robinet de control al debitului; 3- rotametrul-indicator de debit; 4- barbotor; 5- vas cu absorbant; 6- manta de încălzire termostată cu termoregulator și termocuplu; 7- filtru; 8- valvă de prelevare gaz cu buclă de 2 cm³; 9- gaz cromatograf cu detector de conductivitate termică TCD; 10- înregistrator; 11- închidere hidrolică.

Mod de lucru

Se pornește gaz cromatograful cu detector de conductivitate termică (TCD). Se reglează presiunea la ieșirea din butelie cu ajutorul regulatorului de presiune, se reglează debitul de azot utilizat la antrenarea toluenului și se menține constant pe toată perioada derularii experimentului. Se prelevează periodic probe de gaz cu ajutorul valvei de prelevare gaz cu buclă. Adsorbția toluenului s-a realizat în condiții normale (presiune atmosferică și temperatura de 25 °C). După finalizarea experimentului se oprește circulația azotului în barbotor.

6.3.2. TESTE DE ADSORBȚIE A TOLUENULUI PE CĂRBUNE PRETRATAT CU CLORURA DE ZINC

Pentru a calcula concentrația maximă a vaporilor saturați de toluen în aer la temperatura și presiunea standard (25°C, 1 atm), se folosesc datele despre presiunea de vapori a toluenului (28.4 mmHg) . Aplicând legea gazelor ideale rezultă concentrația maximă a vaporilor saturați de toluen în aer 141 g/m³.

Determinarea experimentală a concentrației de toluen în gazul purtător azot s-a realizat la presiune atmosferică, cu un debit 265ml/min prin cântărirea pe o balanță tehnică cu 2 zecimale (balanță Kern KB2500-2N, precizie 0.01g) a barbotorului încărcat cu 80 ml toluen urmărind evoluția în timp a greutateii acestuia. Variația masei barbotorului cu toluen în timp este prezentată în **Figura 6.21.**, concentrația toluenului în gazul purtător calculată este de 69.79 g/m³ toluen în azot, la un debit de azot de 267ml/min.

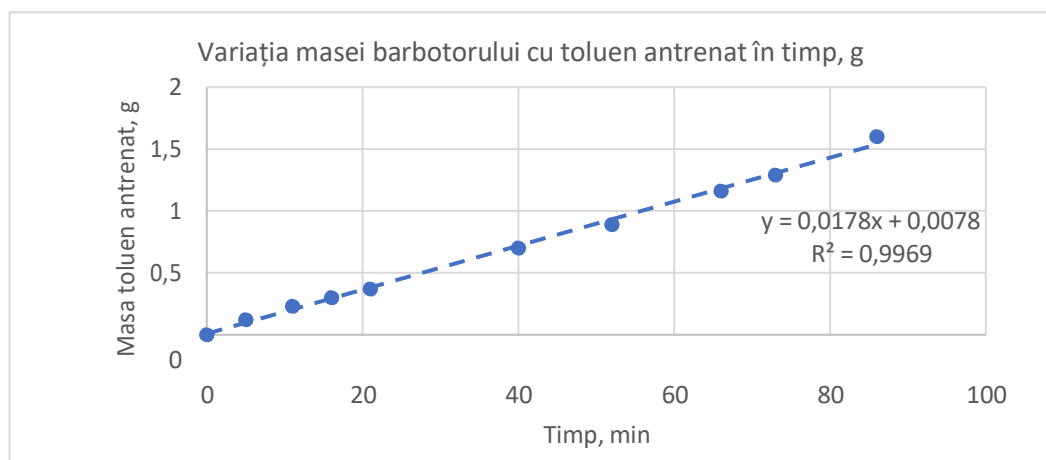


Figura 6.21. Variația masei barbotorului cu toluen în timp, g

Anterior experimentelor de adsorbție, biocărbunele a fost ținut la etuvă la 130°C timp de 24 de ore și apoi păstrat la exicator până la încărcarea sa în absorber.

Concentrația toluenului a fost determinată cromatografic utilizând o coloană cromatografică cu lungime de 2m, cu $\phi_{int}=2mm$, fază staționară 1m site moleculare 10A și 1 m cărbune activ, gaz

purtător azot de puritate 6.0, funcționare la presiune constantă (presiune gaz 800kPa), detector TCD, sensibilitate 16x, curent 180μA.

Tabelul 6.11. Variația concentrației toluenului în gaz în timp – adsorbție pe 51 g cărbune tratat cu ZnCl₂

Nr. crt.	Durata, min	Arie, u.a.	Concentrație toluen în azot, g/m ³
1	1.5	44	4.66
2	5	252	36.18
3	8	294	49.11
4	11	312	57.12
5	14	318	62.62
6	17	330	67.34
7	35	342	69.79
8	60	342	69.79

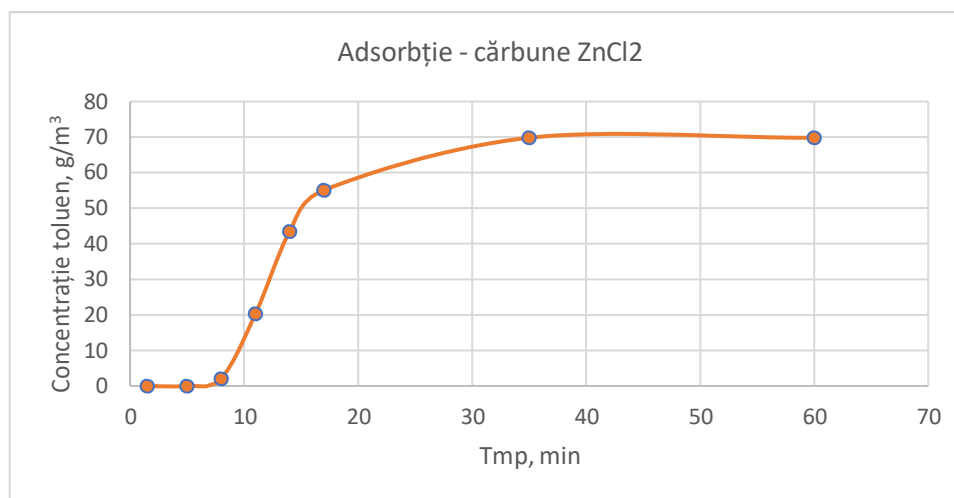


Figura 6.22. Variația concentrației toluenului în azot cu timpul de contact în cazul adsorbției pe cărbune pretratată cu ZnCl₂ la un debit de azot 200 ml/min

Din analiza curbei de adsorbție a toluenului pe cărbune pretratată cu ZnCl₂ rezultă că după 14 minute de expunere adsorbentul se saturează cca. 50%. Se observă că saturația adsorbantului are loc după aproximativ 35 min de la expunerea la poluant. Cunoșcând debitul de gaz și concentrația toluenului în azot și timpul după care se saturează adsorbantul rezultă valoarea capacității maxime de adsorbție. Valoarea capacității maxime de adsorbție a acestui adsorbant, rezultată experimental este de 0.11 cm³ toluen/g adsorbent.

6.3.3. TESTE DE ADSORBȚIE A TOLUENULUI PE CĂRBUNE PRETRATAT CU ACID FOSFORIC

Rezultatele testelor de adsorbție a toluenului pe cărbune pretratat cu acid fosforic sunt prezentate în tabelul 6.12. și figura 6.23.

Din analiza curbei de adsorbție a toluenului pe cărbune pretratat cu acid fosforic rezultă că după 17 minute de expunere adsorbentul se saturează cca. 50%.

Se observă că saturația adsorbentului are loc după aproximativ 42 min de la expunerea la poluant, capacitatea maximă de adsorbție fiind 0.14 cm³ toluen/g adsorbent.

Tabelul 6.12. Variația concentrației toluenului în azot cu timpul de contact – adsorbție pe 45.8 g cărbune tratat cu acid fosforic la un debit azot de 300 ml/min

Nr. crt.	Durata, min	Arie, u.a.	Concentrație toluen în azot, g/m ³
1	4	15.2	31.03
2	9	17.4	47.36
3	14	19	63.14
4	18	20	77.10
5	28	21.4	89.44
6	32	22	96.96
7	36	22.4	102.25
8	42	23.2	105.90
9	49	23.2	105.90
10	55	23.2	105.90
11	60	23.2	105.90

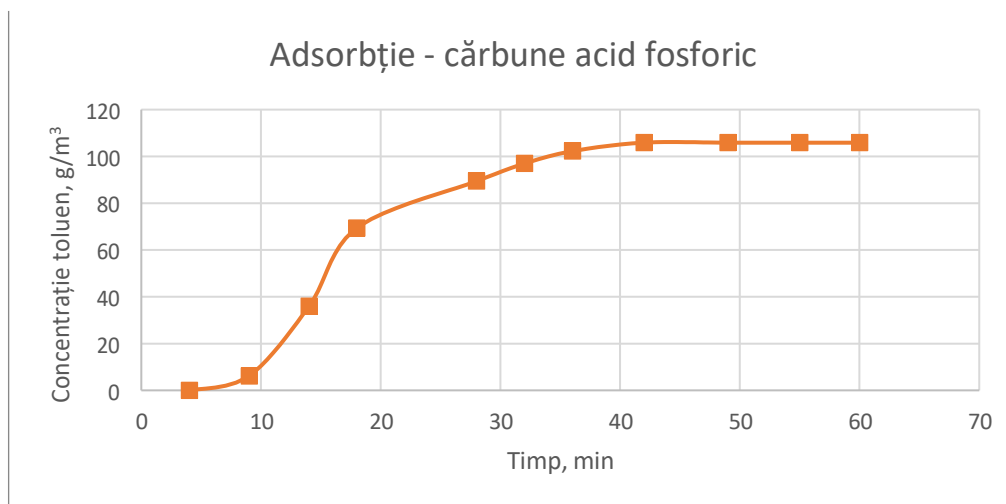


Figura 6.23. Variația concentrației toluenului în azot în timp în cazul adsorbției pe cărbune pretratată cu acid fosforic la un debit azot de 300 ml/min

6.4. EXPERIMENTĂRI DE DESORBȚIE A TOLUENULUI

Experimentele de desorbție au fost realizate utilizând instalația de adsorbție reconfigurată prin eliminarea barbotorului din circuitul de gaze, adsorberul devenind în acest caz desorber.

Instalația de desorbție este prezentată în **Figura 6.24**, prin reconfigurarea instalației prezentate în **Figura 6.20.**, din aceasta fiind eliminat barbotorul.

6.4.1. INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ DE DESORBȚIE

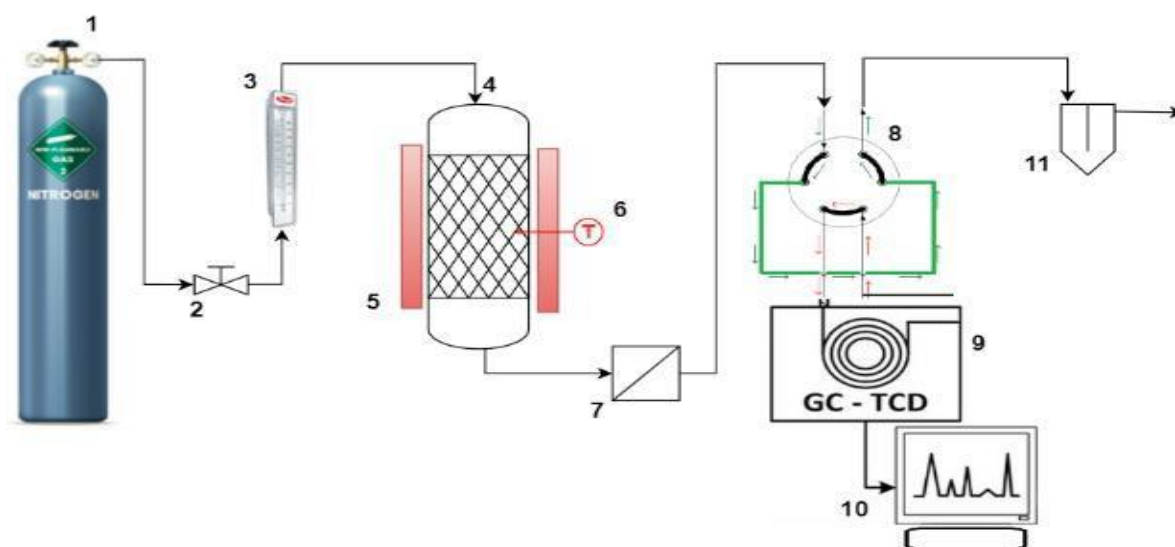


Figura 6.24. Schița instalației experimentale de desorbție: 1- butelie de gaz cu regulator de presiune; 2- robinet de control debit; 3- rotamtru-indicator de debit; 4- vas cu desorber; 5- manta de încălzire termostatăă cu termoregulator; 6- termocuplu; 7- filtru; 8- valvă de prelevare gaz cu buclă de 2 cm³; 9- gaz cromatograf cu detector de conductivitate termică TCD; 10- înregistrator; 11- închidere hidroaulică.

Din analiza curbei de desorbție a toluenului pe cărbune pretratat cu ZnCl_2 rezultă că după 10 minute de antrenare cu azot adsorbentul pierde cca. 50%. Se observă desorbția toluenului din adsorbent la o valoare remanentă de sub 4%, care are loc după aproximativ 32 min de tratare cu azot.

6.4.2. TESTE DE DESORBȚIE A TOLUENULUI PE CĂRBUNE PRETRATAT CU ZnCl_2

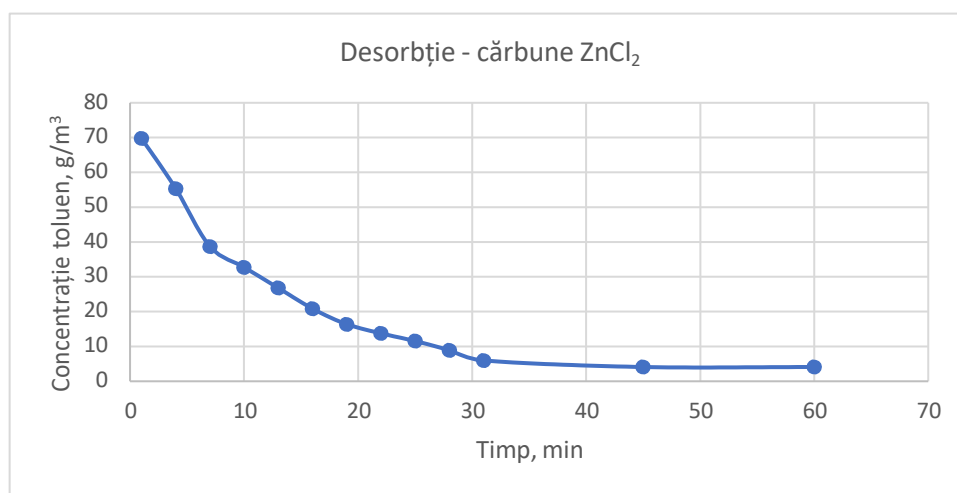


Figura 6.25. Variația concentrației toluenului în azot în timp în cazul desorbției de pe cărbune pretratat cu ZnCl_2 la un debit de azot 200 ml/min

6.4.3. TESTE DE DESORBȚIE A TOLUENULUI PE CĂRBUNE PRETRATAT CU ACID FOSFORIC

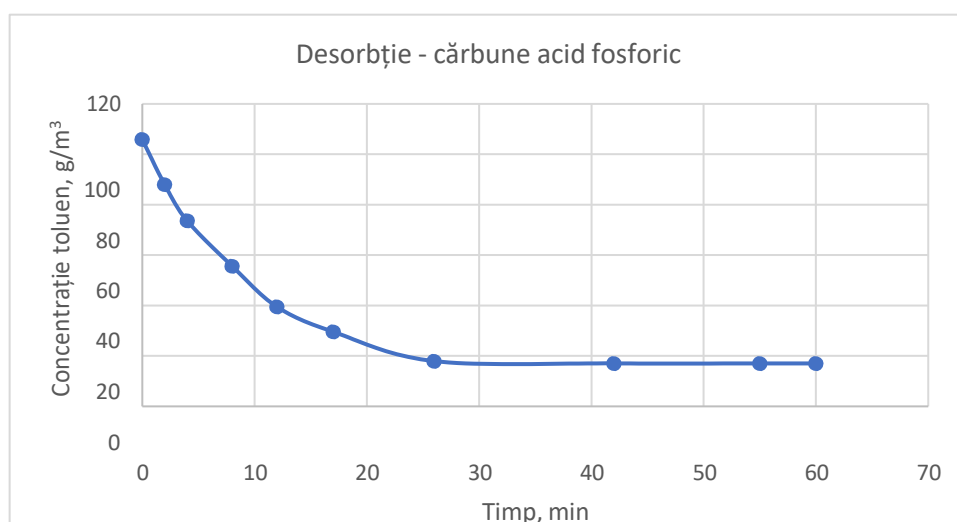


Figura 6.26. Variația concentrației toluenului în azot în timp în cazul desorbției de pe cărbune pretratat cu acid fosforic la un debit de azot 300 ml/min

Din analiza curbei de desorbție a toluenului pe cărbune pretratat cu acid fosforic rezultă că după 7 minute de antrenare cu azot adsorbentul pierde cca. 50% din toluenul adsorbit. Se observă că

desorbția toluenului din adsorbent durează aproximativ 26 min. după care concentrația toluenului se stabilizează la aprox. 19%. Deci îndepărtarea totală a toluenului nu este economică întrucât chiar și după 60 min. conținutul de toluen din antrenant se menține la aproximativ 19%, astfel încât se recomandă îndepărtarea parțială a toluenului adsorbit.

6.5. INTERPRETARE REZULTATE

Capacitatea de adsorbție este de regulă diferită în funcție de polaritatea și diametrul componentelor amestecului. Pentru adsorbția hidrocarburilor aromatice inferioare se recomandă utilizarea procesului de adsorbție fizică pe adsorbenți preponderent hidrofobi. Astfel cărbunele activ reprezintă o alternativă de interes aplicativ.

Randamentul în cărbune activ obținut prin piroliza sâmburilor de struguri fără pretratament a fost de 42% iar prin tratare cu 20% acid fosforic de concentrație 85% a fost de 46.2%. Prin pretratare cu 10.7% clorura de zinc, randamentul în cărbune activ obținut prin piroliza sâmburilor de struguri a fost de 48%.

Pierderile de masă ale cărbunelui activ obținut prin piroliza sâmburilor de struguri fără pretratament determinate prin analiza TGA au prezentat 3 maxime situate la 309, 367 și 538 °C. Analiza termogravimetrică a cărbunelui activ obținut prin piroliza sâmburilor de struguri pretrate cu acid fosforic a evidențiat 3 maxime situate la 311, 372 și 426 °C, maximum situat la 372 °C fiind mult mai evident. Pierderile de masă ale cărbunelui activ obținut prin piroliza sâmburilor de struguri pretratate cu clorură de zinc au prezentat de asemenea 3 maxime situate la 303, 362 și 430 °C, maximum situat la 362 °C fiind mult mai evident.

Analiza de microscopia electronică a evidențiat o creștere a gradului de neomogenitate a suprafețelor precum și o creștere a neregularității secțiunii porilor după aditivarea sâmburilor de struguri utilizați la fabricarea cărbunelui activ.

Analiza texturală a cărbunelui activ a evidențiat o creștere a suprafeței specifice a cărbunelui activ și a diametrului mediu al porilor după tratarea cu superacizi de tip acid polifosforic și clorură de zinc. În urma prelucrării curbei de adsorbție a toluenului pe cărbune pretrat s-a determinat durata de saturare și capacitatea maximă de adsorbție (**Tabelul 6.13.**).

Tabelul 6.13. Durata de saturare și capacitatea maximă de adsorbție a cărbunelui activ tratat

Denumire	Durata de saturare (min.)	Capacitatea maxima de adsorbție (cm ³ toluen/g adsorbent)
Cărbune tratat cu ZnCl ₂	35	0.11
Cărbune tratat cu H ₃ PO ₄	42	0.14

CAPITOLUL 7. STUDIUL EXPERIMENTAL PRIVIND REDUCEREA EMISIILOR DE BUTANTIOL

Așa cum s-a prezentat în partea de literatură hidrogenul sulfurat și mercaptanii pot fi îndepărtați din gaz prin diferite tipuri de cărbune activ. Selectarea celui mai potrivit proces și a celui aferent tipul de cărbune activ este dificilă și depinde de compoziția chimică a gazului precum și de anumiți parametri fizici precum umiditatea și temperatura. Poluarea cu sulf a zonei Ploiești este datorată atât prezentei hidrogenului sulfurat cât și a mercaptanilor volatili în aerul atmosferic.

Studiul de experimentare a procesului de depoluare a aerului care conține compuși cu sulf prin adsorbție reactivă s-a realizat pe adsorbânți preparați în acest scop. Reactivitatea hidrogenului sulfurat și a derivaților alchilici ai acestuia în procesele de adsorbție reactivă scade cu creșterea masei radicalului alchil datorită scăderii acidității. De asemenea accesibilitatea în porii reactivi ai adsorbantului scade cu creșterea masei moleculare și implicit a diametrului cinetic al compușilor cu sulf. Astfel și capacitatea de adsorbție a adsorbantului este data atât de aciditatea compusului cu sulf dar și de diametrul cinetic al acestuia. Din aceste motive poluantul selectat este butantiolul, un mercaptan cu o volatilitate ridicată și o aciditate intermediară. Astfel butantiolul prezintă un diametru cinetic mai mare decât hidrogenul sulfurat și acoperitor pentru mercaptani prezenți în aerul atmosferic din zona Ploiești. De asemenea butantiolul are o aciditate mai mică decât hidrogenul sulfurat și implicit o reactivitate la adsorbție reactivă mai mică, rezultând astfel o rezervă de capacitate de adsorbție. Depoluarea se va realiza prin adsorbția reactivă a mercaptanului respectiv – butantiolul pe adsorbânți pe bază de cărbune granulat aditivat cu oxizi de cupru, fier și zinc.

7.1. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA ADSORBANȚILOR CU CĂRBUNE GRANULAT IMPREGNAT

Suportul utilizat este cărbunele activ granulat de forma cilindrică (cod Scharlau CA0346). S-au utilizat ca precursori săruri ale metalelor adsorbante, precursorii cu solubilitate mare în apă precum clorura feroasă tetrahidrată, sulfat de cupru pentahidrat și clorura de Zn anhidră. Adsorbânții au fost preparați prin impregnare prin metoda umplerii porilor. După fiecare impregnare adsorbantul a fost uscat apoi calcinat sub un strat de protecție format din pulberi anorganice.

7.1.1. PREPARAREA ȘI CONDIȚIONAREA ADSORBANTULUI 20% CU DEPUȘ PE CĂRBUNE GRANULAT

S-a dizolvat într-un pahar Berzelius sulfat de cupru pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (13.413g) în 100 ml apă distilată la temperatura de 60 °C, sub agitare magnetică la turația de 600-700 rot/min., timp de 30 minute. După 30 minute se adaugă 50g cărbune granulat sub agitare magnetică timp de 30 minute. Apoi se reglează pH-ul între 8-10 cu soluție amoniac 25-35%. Se lasă 30 minute apoi amestecul se pune în etuvă la temperatura de 60 °C timp de 72 ore. Uscarea adsorbantului se

realizează la 160°C timp de 3 ore în etuva cu ventilație, după care adsorbantul este spălat cu apă distilată de 3 ori și apoi acesta este calcinat într-un cuptor la 450 °C timp de 4 ore, sub un strat de protecție format din pulberi anorganice.

7.1.2. PREPARAREA ȘI CONDIȚIONAREA ADSORBANTULUI 20%FE /CĂRBUNE GRANULAT

S-a dizolvat într-un pahar Berzelius clorura feroasă tetrahidrată $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (35.597g) în 100 ml apă distilată la temperatura de 60 °C, sub agitare magnetică timp de 30 minute la 600-700 rot/min. După 30 minute s-au adăugat 50g cărbune în soluție cu agitare magnetică timp de 30 minute. Apoi se reglează pH-ul la valori între 8-10 cu soluție amoniacală 25-35%. Se lasă apoi la decantare timp de 30 minute după care cărbunele se pune în etuvă la temperatura de 60 °C timp de 72 ore. Uscarea adsorbantului se realizează la temperatura de 250°C în cuptor timp de 3 ore. După aceea adsorbantul este spălat cu apă distilată de 3 ori și apoi calcinat la 450 °C în cuptor timp de 4 ore, sub un strat de protecție format din pulberi anorganice.

7.1.3. PREPARAREA ȘI CONDIȚIONAREA ADSORBANTULUI 20%ZN/CĂRBUNE GRANULAT

Se dizolvă într-un pahar Berzelius 20.845g ZnCl_2 , în 100 ml apă distilată la temperatura de 60 °C, sub agitare magnetică timp de 30 minute la 600-700 rot/min. După 30 minute se adăugă 50g cărbune granulat în soluție sub agitare magnetică timp de 30 minute. Apoi se reglează pH-ul între 8-10 cu soluție amoniac 25-35%. Se lasă 30 minute apoi amestecul se pune în etuvă la temperatura de 60 °C timp de 72 ore. Uscarea adsorbantului se realizează la temperatura de 250 °C în cuptor timp de 3 ore. După aceea adsorbantul este spălat cu apă distilată de 3 ori și apoi calcinat la 450 °C în cuptor timp de 4 ore, sub un strat de protecție format din pulberi anorganice.

7.1.4. PREPARAREA ȘI CONDIȚIONAREA ADSORBANTULUI FE10%ZN10% DEPUȘ PE CĂRBUNE GRANULAT

Într-un pahar Berzelius s-a dizolvat amestecul de FeCl_3 și ZnCl_2 în raport molar 1/1 în 100ml apă distilată la temperatura de 60 °C, sub agitare magnetică timp de 30 minute la 600-700 rot/min. Se utilizează 14.5232g FeCl_3 și 10,4226g ZnCl_2 . După 30 minute se adăugă 50g cărbune granulat în soluție cu agitare magnetică timp de 30 minute. Apoi se reglează pH-ul între 8-10 cu soluție de amoniac 25-35%. Se lasă la decantat 30 minute apoi cărbunele recuperat se pune în etuvă la temperatura de 60 °C, timp de 72 ore. Uscarea adsorbantului se realizează în cuptor la temperatura de 250 °C, timp de 4 ore. După aceea adsorbantul este spălat cu apă distilată de 3 ori și apoi este calcinat în cuptor la 450 °C timp de 4 ore, sub un strat de protecție format din pulberi anorganice.

7.2. CARACTERIZAREA ADSORBANȚILOR PE BAZA DE CĂRBUNE GRANULAT IMPREGNAȚI

Adsorbantii metalici și bimetalici obținuți au fost caracterizați prin diverse tehnici și anume:

- **Analiza structurală**, care a inclus determinarea suprafeței specifice utilizând metoda BET, precum și evaluarea diametrului mediu al porilor și a volumului acestora;
- **Analiza morfologică**, realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM/EDS), pentru a observa detaliile structurale;
- **Analize termogravimetrice (TGA/DTG)**, folosite pentru a evalua stabilitatea termică și comportamentul de degradare termică al adsorbantilor preparați.

7.2.1. MICROSCOPIE ELECTRONICĂ DE BALEIAJ (SEM/EDS)

Pentru evaluarea morfologică a adsorbantilor, s-a apelat la microscopie electronică de baleiaj (SEM) folosind un microscop FEI Inspect, care funcționează în condiții de vid, cu o gamă de tensiune între 200 V și 30 kV. Analiza SEM evidențiază eventuale diferențe între adsorbantii privind forma și dimensiunile secțiunii porilor, precum și al gradului de dispersie a oxizilor metalici depuși pe cărbune.

7.2.1.1 Adsorbantul 20%Cu/C

Analiza de Microscopia Electronică cu Scanare (SEM) este prezentată în **Figura 7.1**. Se observă că probele sunt relativ omogene. La o mărire a imaginii se pot observa pori, de regulă neomogeni cu forme diferite, precum și particule de oxizi anorganici de diferite diametre.

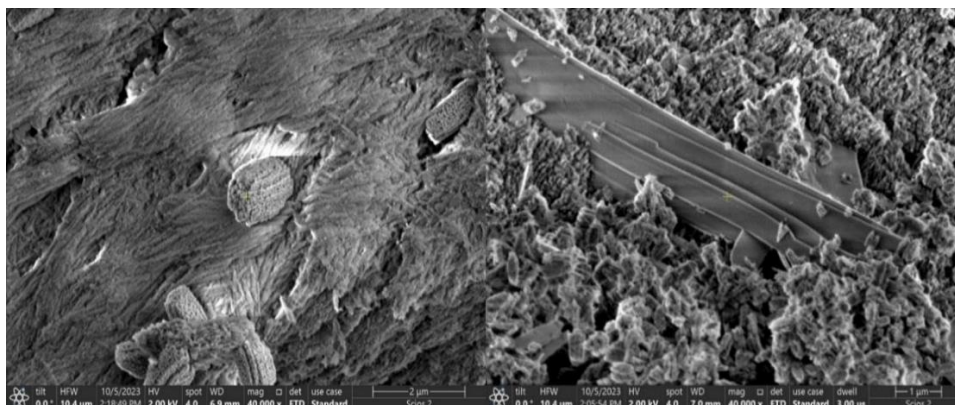


Figura 7.1. Imagini SEM pentru adsorbantul 20%Cu/C

Compoziția adsorbantului determinat prin EDS este prezentată în **Figura 7.2**.

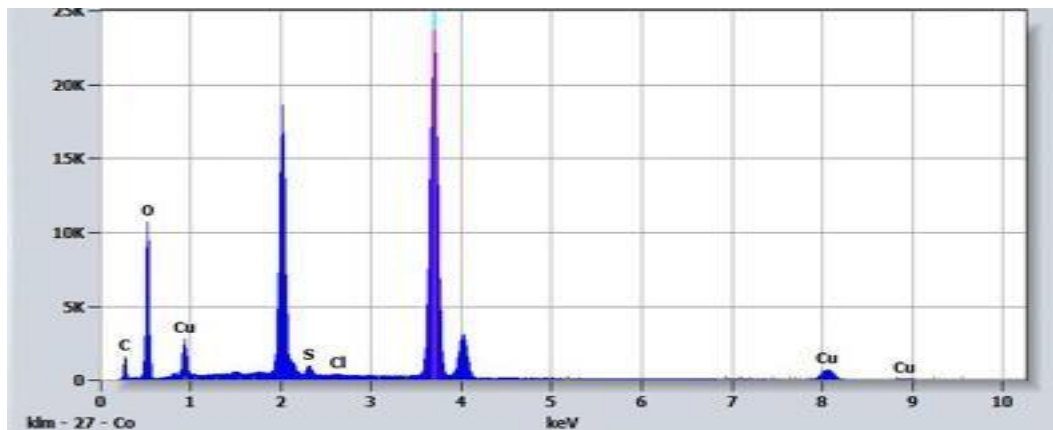


Figura 7.2. Compoziția elementară a adsorbantului 20%Cu/C, determinată prin EDS

7.2.1.2 Adsorbantul 20%Fe /C

Analiza de microscopia electronică de scanare (SEM) este prezentată în **Figura 7.3..** Se observă neomogenitatea probelor. La o mărire a imaginii se pot observa forme diferite ale particulelor de oxid metalic precum și ale porilor de cărbune: alungite, cilindrice, piramidale și conglomerate de diferite dimensiuni.

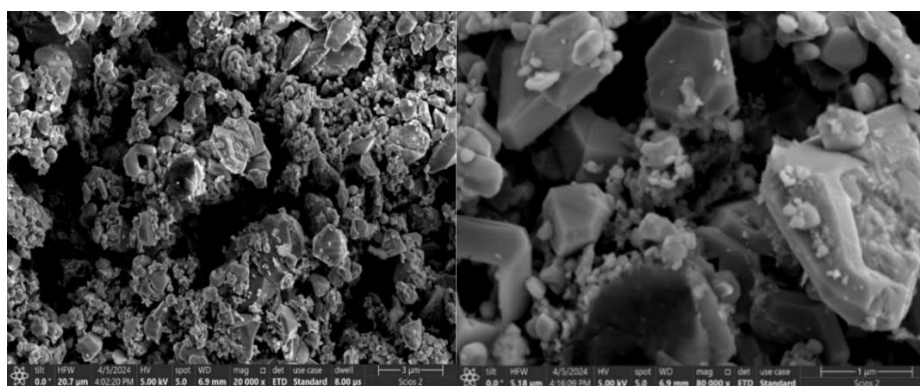


Figura 7.3. Imaginile SEM pentru adsorbantul 20%Fe /C

Compoziția adsorbantului determinat prin EDS este prezentat in **Figura 7.4.**

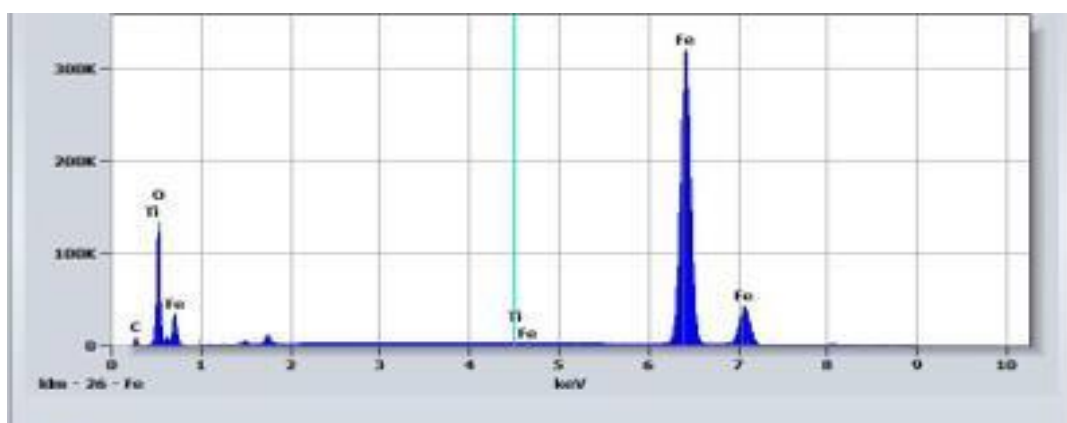


Figura 7.4. Compoziția elementară pentru adsorbantul 20%Fe /C

7.2.1.3. Adsorbantul 20%Zn /C

Analiza de microscopia electronică de scanare este prezentată în **Figura 7.5**. Se observă neomogenitatea probelor și formele diferite ale particulelor. Se observă prezența unor clusteri atât mici cât și mari.

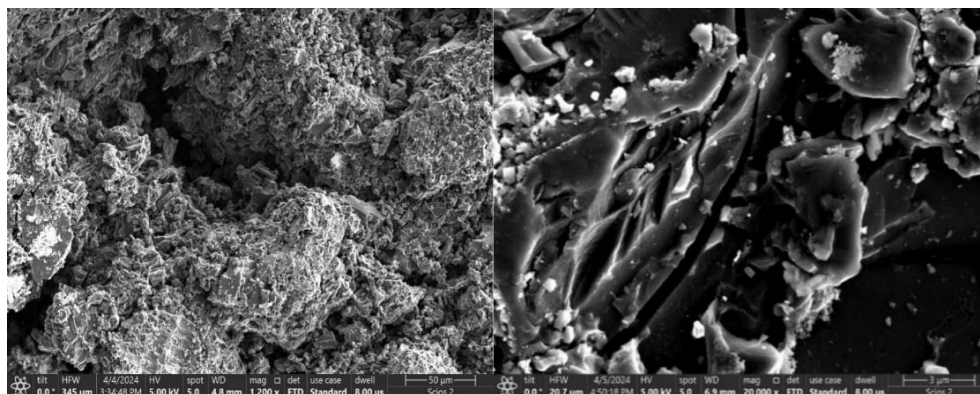


Figura 7.5. Imaginile SEM pentru adsorbantul 20%Zn /C

Compoziția adsorbantului determinată prin EDS este prezentată în **Figura 7.6**

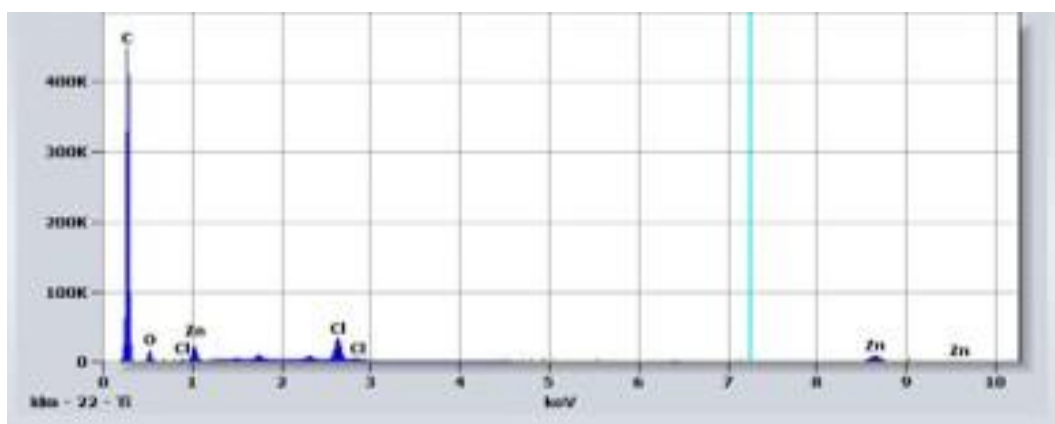


Figura 7.6. Compoziția elementară pentru adsorbantul 20%Zn /C

7.2.1.4. Adsorbantul 10%Fe-10%Zn /C

Analiza de microscopia electronică de scanare este prezentată în **Figura 7.7**. La o mărire a imaginii se pot observa forme diferite a particulelor de oxid metalic precum și ale porilor de cărbune: alungite, cilindrice și conglomerate de diferite dimensiuni.

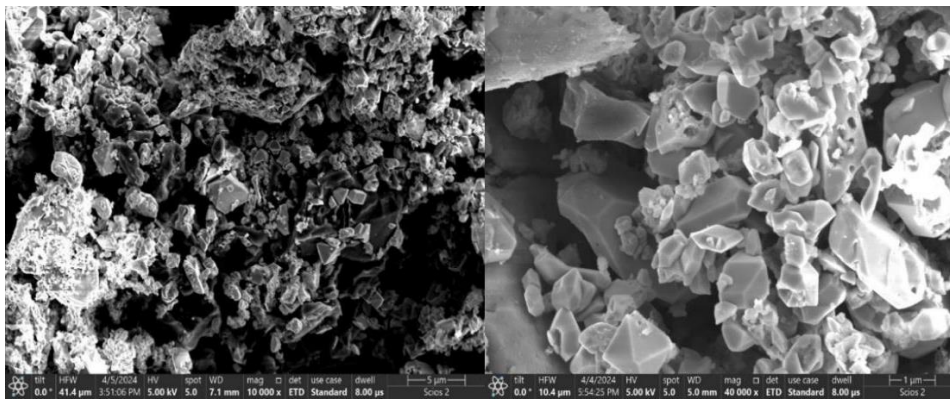


Figura 7.7. Imaginile SEM pentru adsorbantul 10%Fe-10%Zn /C

Compoziția adsorbantului determinat prin EDS este prezentat în **Figura 7.8**

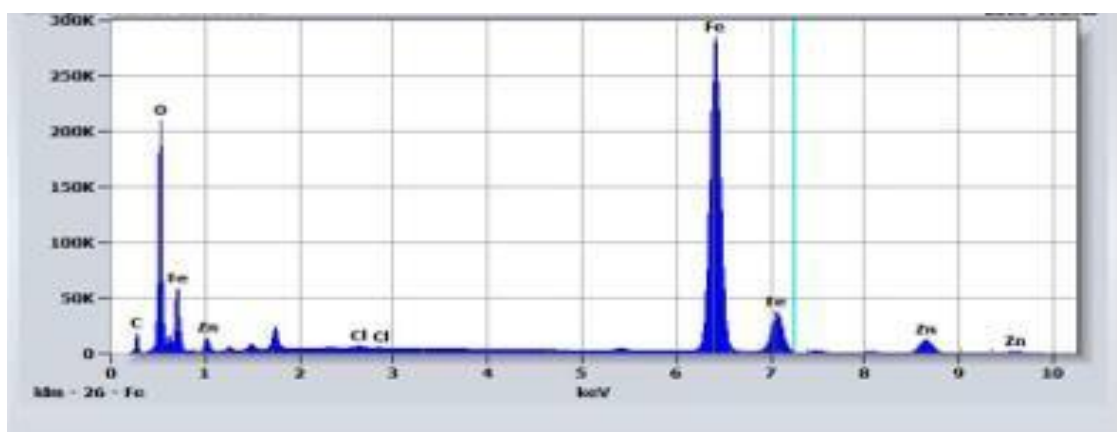


Figura 7.8. Compoziția elementară pentru adsorbantul 10%Fe-10%Zn /C

7.2.2. DETERMINAREA CARACTERISTICILOR TEXTURALE BET ALE ADSORBANȚILOR PREPARAȚI

Evaluarea caracteristicilor texturale BET ale adsorbantilor a fost efectuată prin intermediul măsurătorilor de adsorbție și desorbție fizică a azotului, folosind dispozitivul NOVA 2200e de la Quantachrome. Parametrii texturali au fost determinați pe baza izotermelor obținute la presiuni relative p/p_0 apropiate de 1.0. Suprafața specifică a fost calculată utilizând ecuația Brunauer-Emmett-Teller (BET) în zona liniară a izotermei de adsorbție. Volumul total al porilor a fost estimat pe baza cantității de azot adsorbită la presiuni relative p/p_0 de aproximativ 0.9, iar distribuția dimensiunilor porilor a fost derivată din ramura de desorbție a izotermei, folosind metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Izotermele de adsorbție au prezentat bucle de histerezis caracteristice tipurilor I și IV.

La presiuni relative mari, se observă creșterea volumului de azot adsorbit și apariția buclei de histerezis, aspect ce indică condensarea azotului în zona liberă dintre particule.

7.2.2.1. Adsorbantul 20%Cu /cărbune granulat

Caracteristicile texturale ale adsorbantului sunt prezentate în **Tabelul 7.5**.

Tabelul 7.5. Caracteristicile texturale ale adsorbantului

Adsorbant	Suprafața specifică, m ² /g	Lățimea porilor, nm	Volum total de pori, cc/g
20%Cu /C	443.769	4.798	0.2797

Distribuția dimensiunilor porilor s-a obținut la desorbție utilizand metoda BJH (Barrett-Joyner-Halenda), prezentată în **Figura 7.9**.

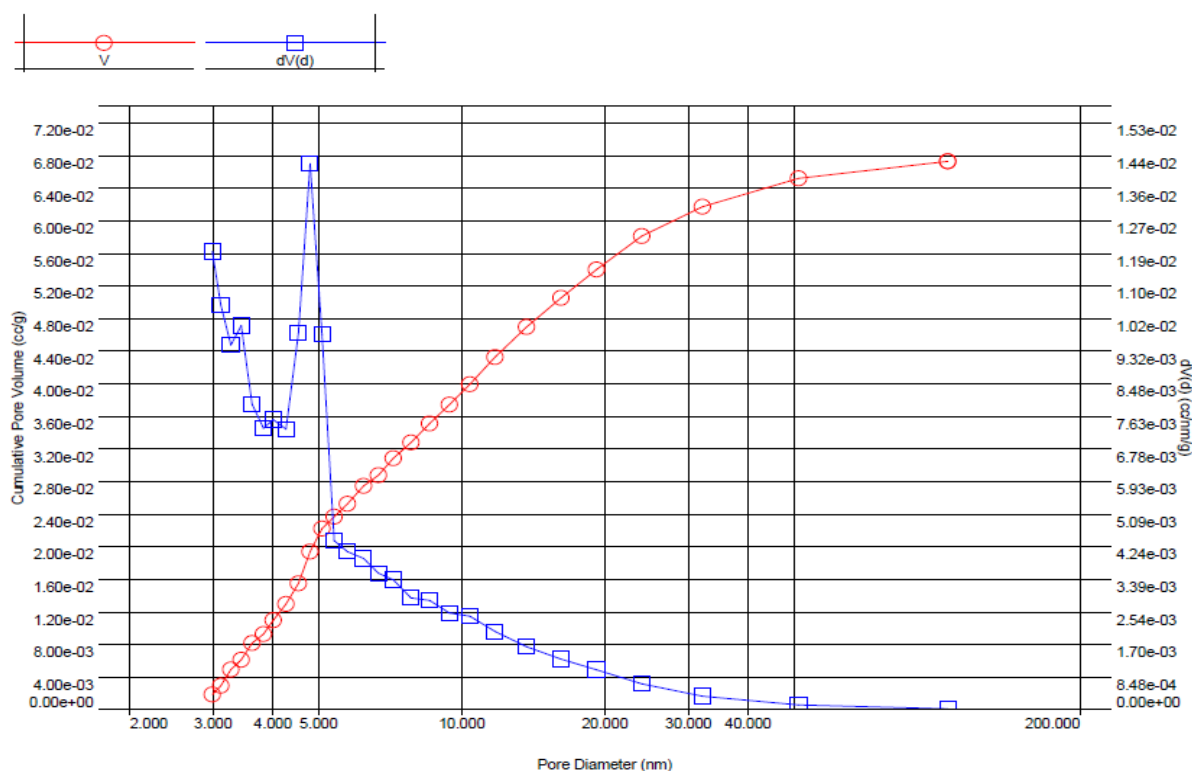


Figura 7.9. Distribuția mărimii porilor în funcție de diametrul porilor pentru adsorbantul 20%Cu /C

Se observă că adsorbantul are o suprafață specifică mare și un volum de pori relativ mare. Astfel adsorbantul are o suprafață specifică de 443.769m²/g și volumul de pori de 0.2797 cm³/g. Se constată o distribuție îngustă a porilor, care sunt de dimensiuni mici. În **Figura 7.10**, este prezentată izoterma de adsorbție/desorbție pentru adsorbantul 20%Cu /C. Modelul BET presupune adsorbția multistrat a gazului pe suprafața adsorbantului.

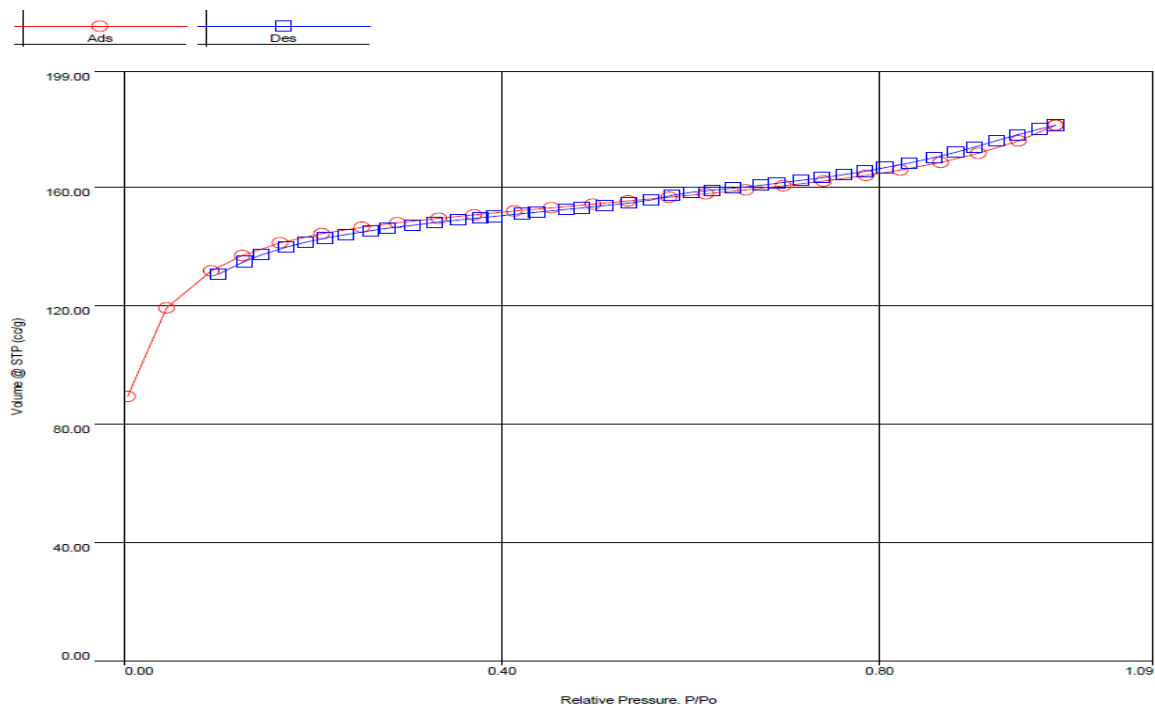


Figura 7.10. Izoterma de adsorbție/desorbție pentru adsorbantul 20%Cu /C

Adsorbantul prezintă izoterma de adsorbție-desorbție de tip I cu o buclă de histeresis H IV specifică materialelor cu pori cilindrici și care au o distribuție îngustă a dimensiunii porilor.

7.2.2.2. Adsorbantul 20%Fe /cărbune granulat

Caracteristicile texturale ale adsorbantului sunt prezentate in **Tabelul 7.6**.

Tabelul 7.6. Caracteristicile texturale ale adsorbantului

Adsorbant	Suprafața specifică, m ² /g	Limite, nm	Erori, %	Lățimea porilor, nm	Volum total de pori, cc/g
20 %Fe /C	872.472	1.051	0.057	1.051	0.432

Distribuția dimensiunilor porilor s-a obținut la desorbție utilizand metoda BJH (Barrett-Joyner-Halenda), prezentată în **Figura 7.11**.

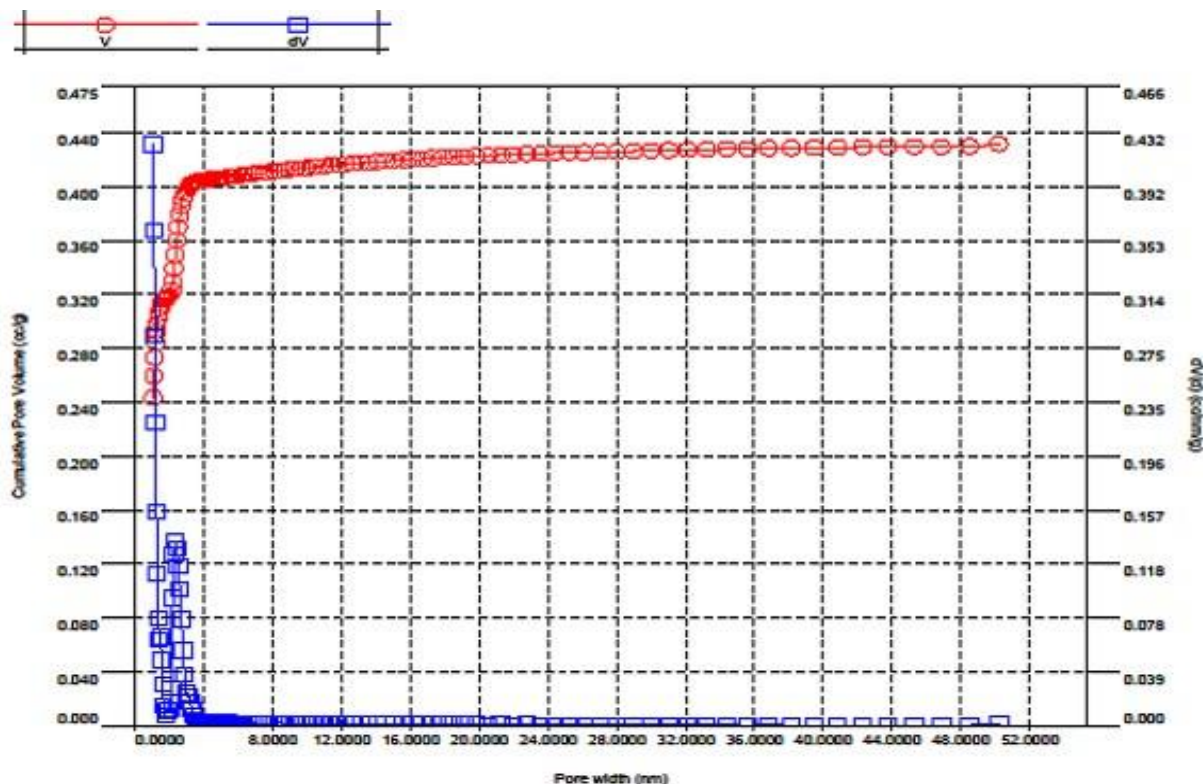


Figura 7.11. Distribuția mărimii porilor în funcție de diametrul porilor pentru adsorbantul 20%Fe /C

Se observă că adsorbantul are o suprafață specifică mare și un volum de pori relativ mare. Astfel adsorbantul are o suprafață specifică de 872.72m²/g și volumul de pori de 0.432cm³/g. Se constată o distribuție îngustă a porilor, care sunt de dimensiuni mici. În **Figura 7.12.** este prezentată izoterma de adsorbție/desorbție pentru adsorbantul 20%Fe /C.

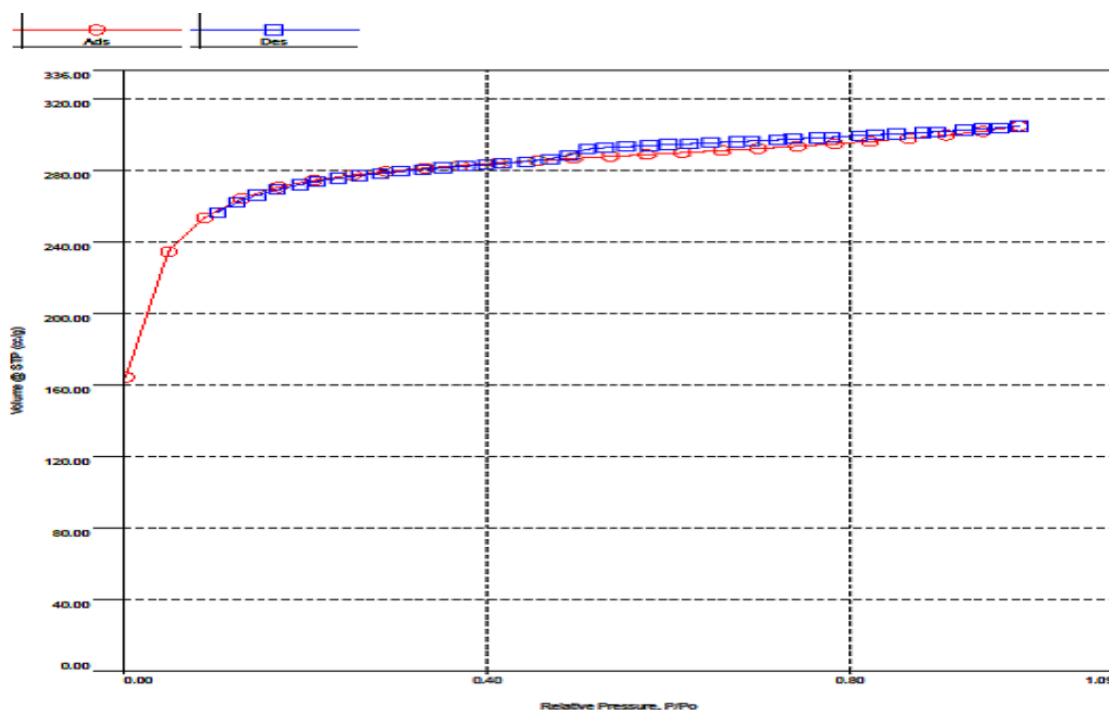


Figura 7.12. Izoterma de adsorbție/desorbție pentru adsorbantul 20%Fe /C

Modelul BET presupune adsorbția multistrat a gazului pe suprafața adsorbantului.

Adsorbantul prezintă o izotermă de adsorbție-desorbție de tip I, cu o buclă de histerezis de tip H IV, caracteristică materialelor cu pori cilindrici și cu o distribuție restrânsă a dimensiunii porilor.

7.2.2.3 Adsorbantul 20%Zn/cărbune granulat

Caracteristicile texturale ale adsorbantului sunt prezentate în **Tabelul 7.7**.

Tabelul 7.7. Caracteristicile texturale ale adsorbantului

Adsorbant	Suprafața specifică, m ² /g	Limite, nm	Erori, %	Lățimea porilor, nm	Volum total de pori, cc/g
20%Zn/C	827.973	1.096	1.096	1.096	0.424

Distribuția mărimii porilor în funcție de diametrul porilor pentru adsorbantul 20%Zn/C este prezentată în **Figura 7.13**.

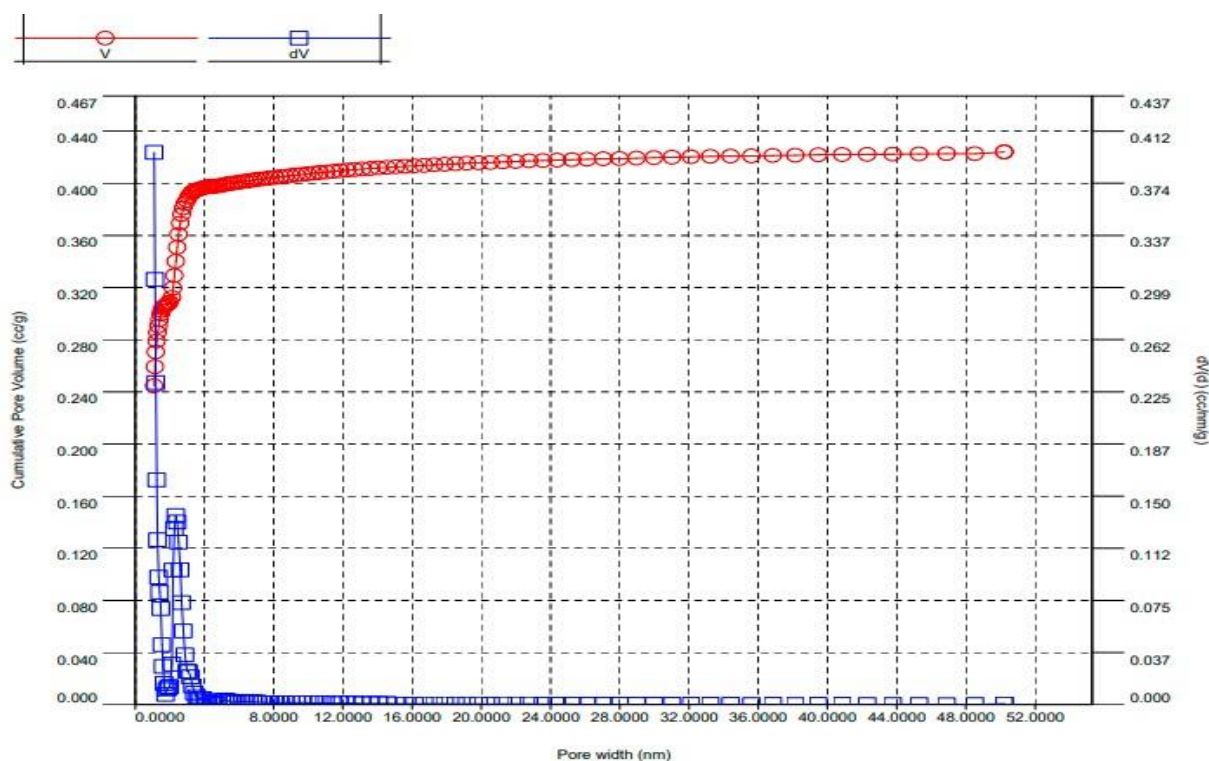


Figura 7.13. Distribuția mărimii porilor în funcție de diametrul porilor pentru adsorbantul 20%Zn/C

Adsorbantul are o suprafață specifică mare de 827.72m²/g, diametrul porilor 1.096, volumul pori de 0.424cm³/g, deci are o porozitate mare.

În **Figura 7.14**, este prezentată izoterma de adsorbție/desorbție pentru adsorbantul 20%Zn /C.

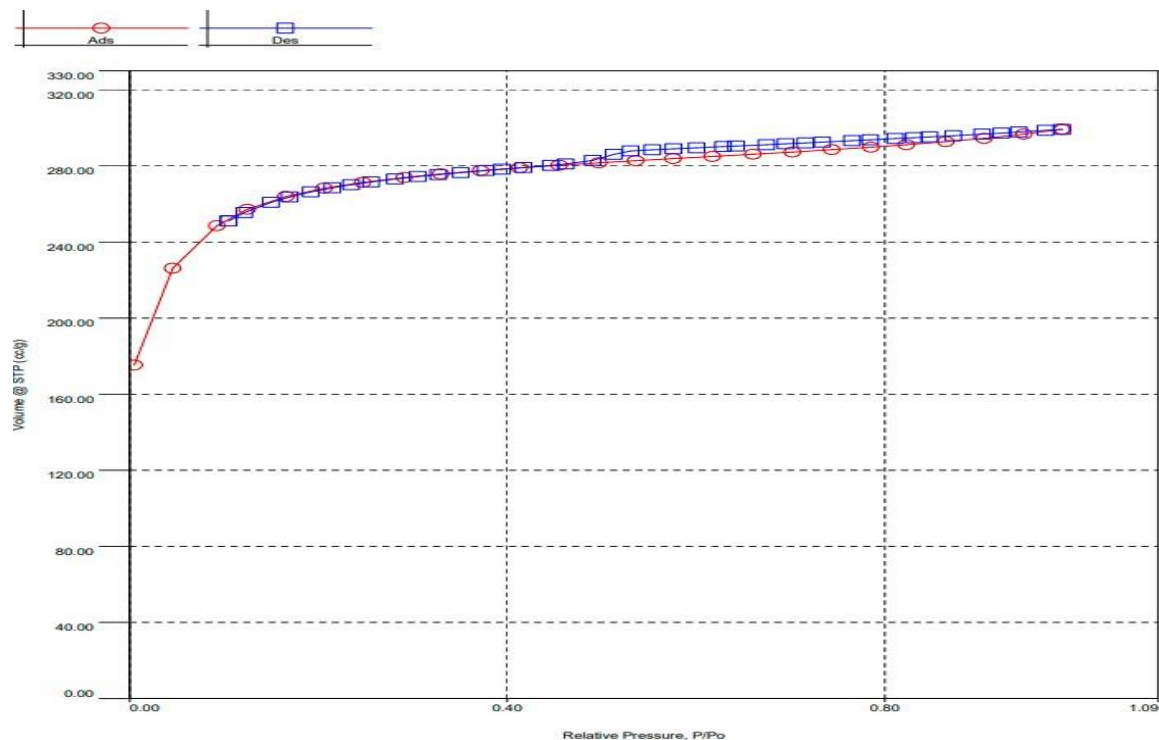


Figura 7.14. Izoterma de adsorbție/desorbție pentru adsorbantul Zn-C-granule

Se observă că izoterma este liniară pentru valori ale presiunii relative mai mari de 0.2. Izoterma de adsorbție-desorbție, indică o izotermă de tip I cu o buclă de histerezis HIV specifică materialelor cu pori cilindrici și care au o distribuție îngustă a dimensiunii porilor.

7.2.2.4 Adsorbantul 10%Fe-10%Zn /C

Caracteristicile texturale ale adsorbantului sunt prezentate în **Tabelul 7.8.**

Tabelul 7.8. Caracteristicile texturale ale adsorbantului

Adsorbant	Suprafața specifică, m ² /g	Limite, nm	Erori, %	Lățimea porilor, nm	Volum total de pori, cc/g
10%Fe-10%Zn /C	751.169	1.051	0.057	1.051	0.382

Diagrama distribuției de pori a adsorbantului de tip cărbune activ obținut din sâmburi de struguri neaditivați este prezentată în **Figura 7.15.**

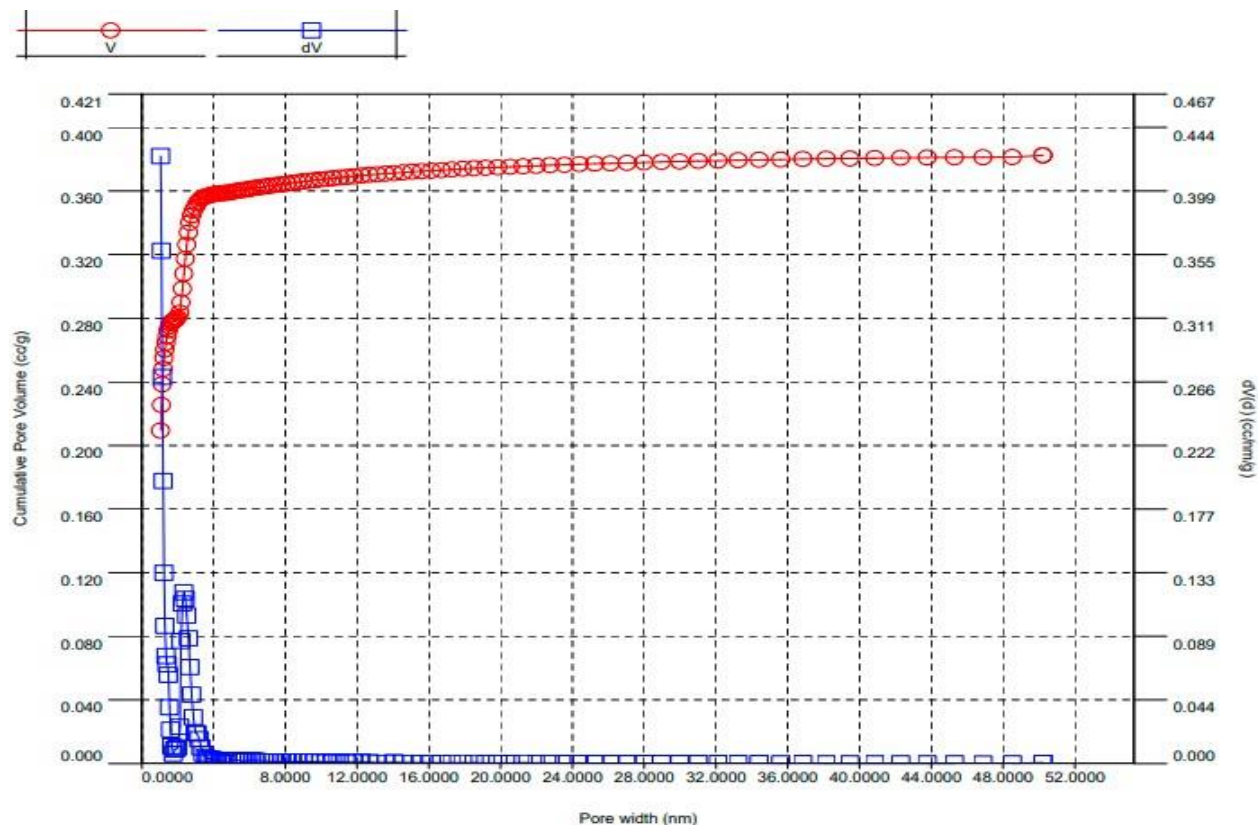


Figura 7.15. Distribuția mărimii porilor în funcție de diametrul porilor pentru adsorbantul 10%Fe-10%Zn /C

Adsorbantul are o suprafață specifică mare de 751.169 m²/g și un volum de pori de 0.382 cm³/g.

În **Figura 7.16.** este prezentată izoterma de adsorbție/desorbție a adsorbantului 10%Fe-10%Zn /C.

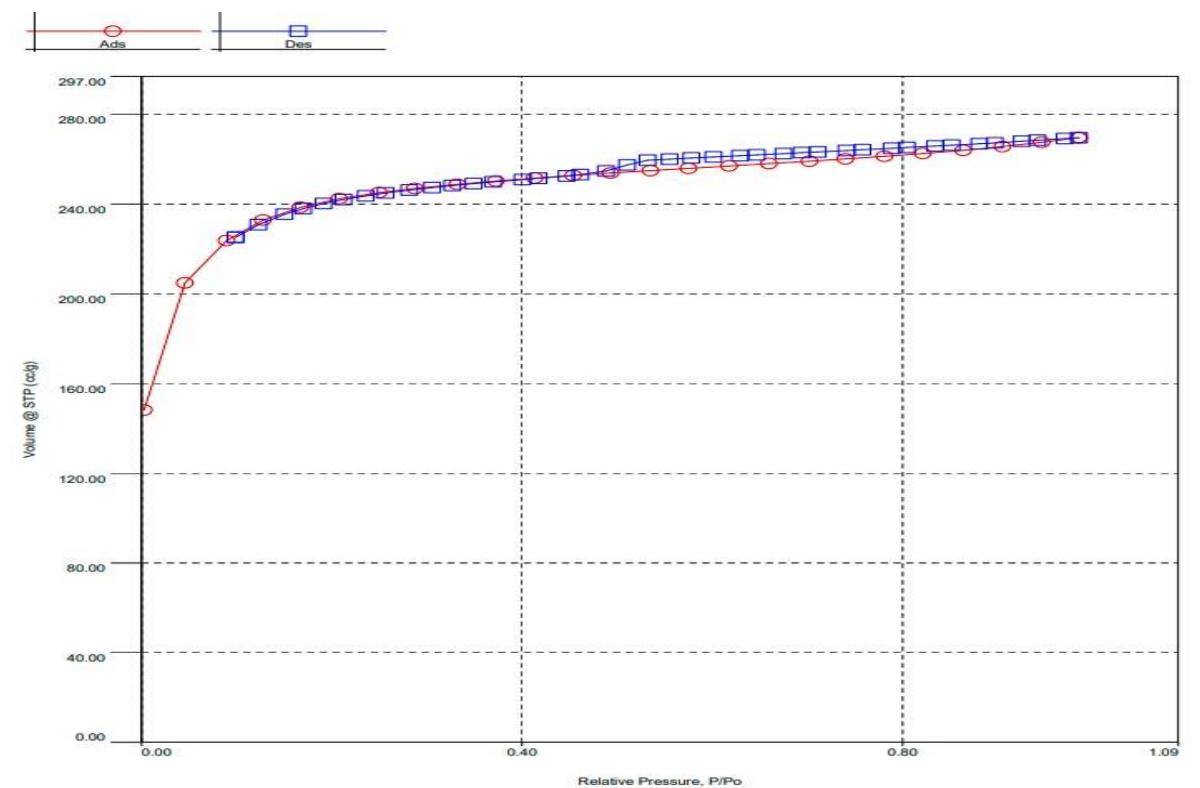


Figura 7.16. Izoterma de adsorbție-desorbție pentru adsorbantul 10%Fe-10%Zn /C

Izoterma de adsorbție-desorbție (fig. 7.16), indică o izotermă de tip I cu o buclă de histerezis HIVspecifică materialelor care au o distribuție îngustă a dimensiunii porilor. Caracteristicile texturale prezentate comparativ pentru adsorbantii preparați și studiați, obținute prin metodele BET și BJH sunt prezentate în **Tabelul 7.9.**

Tabelul 7.9. Analize BET pentru adsorbantii de tip cărbune activ granulat

Nr. Crt.	Adsorbant	Suprafața specifică(m ² /g)	Volumul total al porilor (cm ³ /g)	Diametrul mediu al porilor (nm)
1.	20%Cu /C	443.7	0.2797	2.521
2.	20%Fe/C	836.1	0.4717	2.256
3.	20%Zn /C	816.2	0.4627	2.268
4.	10%Fe-10%Zn /C	740.2	0.4171	2.254

Din **Tabelul 7.9.** rezultă că suprafața specifică și volumul total al porilor scad la aditivarea cărbunelui activ granulat cu Zn și cu amestecul Fe-Zn față de cărbunele activ aditivat cu Fe.

7.2.3. ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ A ADSORBANȚILOR PREPARAȚI

7.2.3.1. Analiza TGA/DTG a adsorbantului pe bază de Fe depus pe cărbune granulat

Pentru materialul adsorbant pe baza de Fe depus pe cărbune granulat, curba TGA înregistrată indică prezența a două trepte de descompunere (**Figura 7.17.**). În prima treaptă de degradare termică s-a observat o pierdere de masă de 8.47%, echivalentă cu o pierdere de masă de 0.5820 mg, în intervalul de temperatură 25 – 135 °C. Această pierdere semnificativă de masă ar putea fi atribuită descompunerii sau evaporării unor compuși volatili. În cea de a doua etapa de degradare se observă o pierdere de masă de 6.37%, reprezentând o pierdere de masă de 0.4380 mg, în intervalul de temperatură 135 - 500 °C. Această treaptă poate fi asociată cu procese de descompunere sau transformare termică a componentelor mai stabile ale adsorbantului, cum ar fi materialele carbonizate sau compușii metalici.

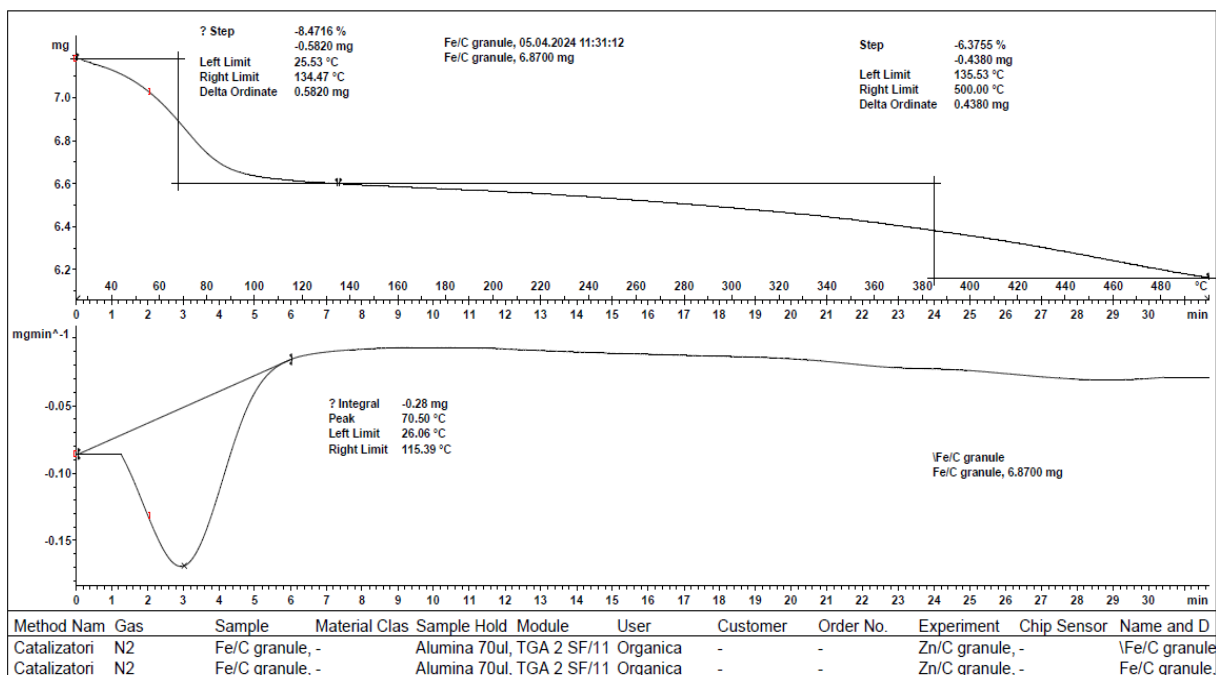


Figura 7.17. Analiza TGA a adsorbantului de Fe depus pe cărbune granulat

7.2.3.2. Analiza TGA/DTG a adsorbantului pe bază de FeZn depus pe cărbune granulat

În **Figura 7.18.** se poate observa că adsorbantul pe bază de FeZn depus pe cărbune granulat a prezentat două trepte de degradare termică în urma analizei TGA. În prima treaptă de degradare termică se observă o pierdere semnificativă de masă de 10.7027%, în intervalul de temperatură 25 – 161 °C, în timp ce pentru a doua treaptă de degradare se observă o pierdere de masă mai mică, de 5.3598%, în intervalul de temperatură 161 – 500 °C, asociată cu descompunerea sau transformarea termică a componentelor adsorbantului.

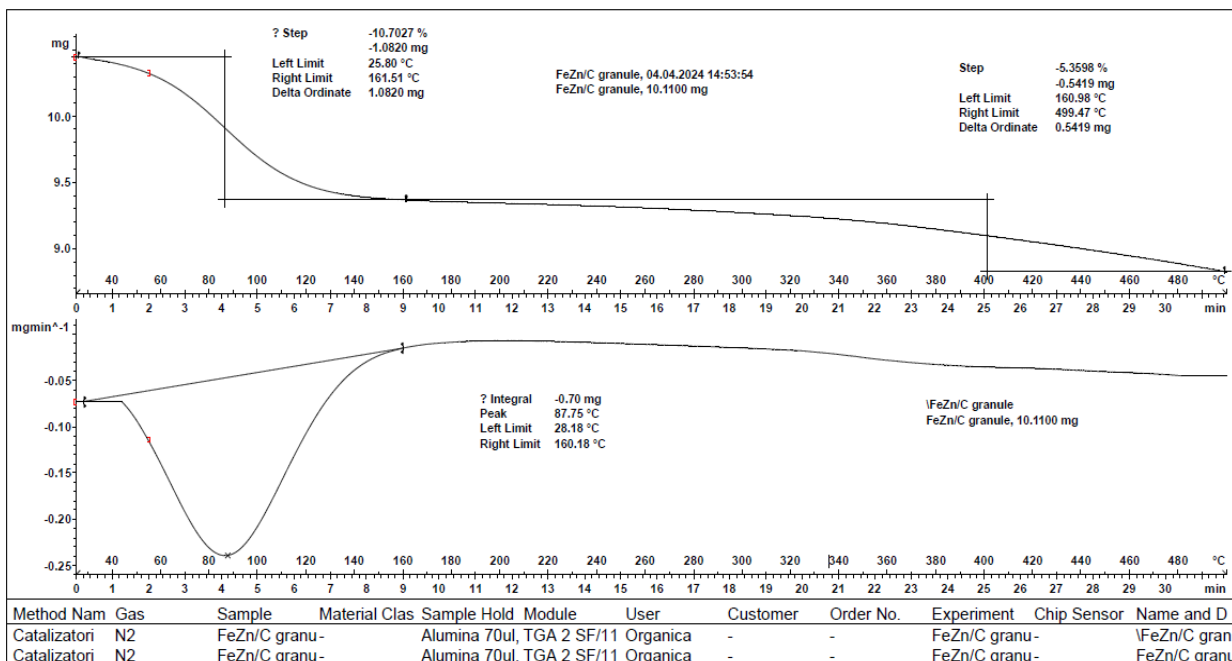


Figura 7.18. Analiza TGA a adsorbantului de FeZn depus pe cărbune granulat

7.2.3.3. Analiza TGA/DTG a adsorbantului pe bază de Zn depus pe cărbune granulat

În **Figura 7.19.** se poate observa că adsorbantul pe bază de Zn depus pe cărbune granulat a prezentat două trepte de degradare termică în urma analizei TGA. În prima treaptă de degradare termică se observă o pierdere semnificativă de masă de 9.59%, în intervalul de temperatură 26 – 141 °C, în timp ce pentru a doua treaptă de degradare se observă o pierdere de masă mai mică, de 4.96%, în intervalul de temperatură 141 – 500 °C, asociată cu descompunerea sau transformarea termică a componentelor mai stabile ale adsorbantului.

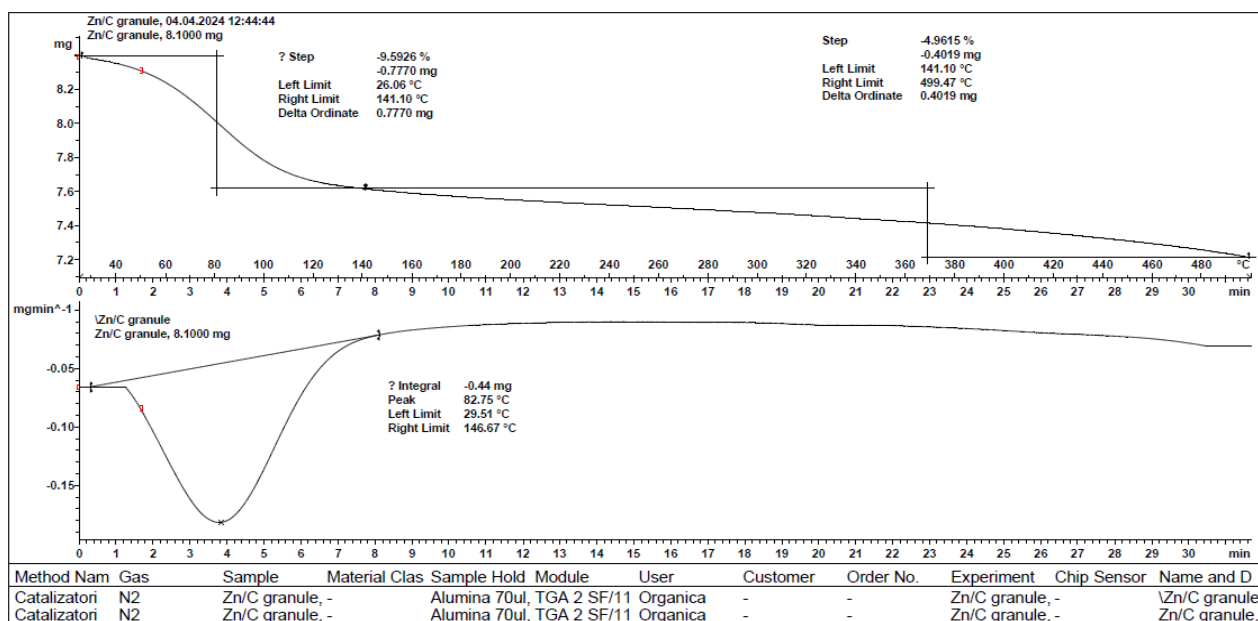


Figura 7.19. Analiza TGA a adsorbantului de Zn depus pe cărbune granulat

7.2.3.4. Analiza TGA/DTG a adsorbantului pe bază de Cu depus pe cărbune granulat

Pentru adsorbanții pe bază de Cu, pentru toate concentrațiile utilizate, se pot observa pierderi de masă foarte mici, aproape neglijabile, de aproximativ 1-2 % (**Figura 7.20.**).

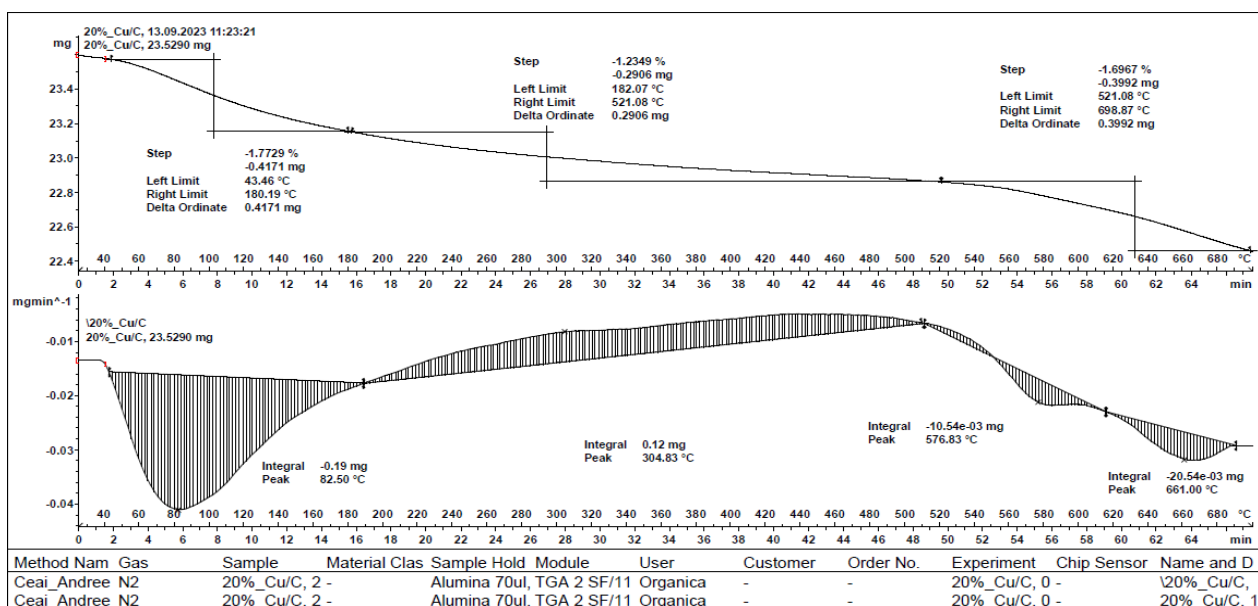


Figura 7.20. Analiza TGA a adsorbantului pe bază de Cu depus pe cărbune granulat

7.3. EXPERIMENTE DE ADSORBȚIE REACTIVĂ A BUTANTIOLULUI

Pentru experimentele de adsorbție reactivă a unui compus cu sulf a fost selectat un mercaptan, respectiv butantiolul. Principalele caracteristici ale acestuia sunt prezentate în **Tabelul 7.10**. Calcularea concentrației maxime a vaporilor saturați s-a realizat pe baza presiunii de vapori prezentată în tabelul 7.10. Variația masei barbotorului în timp la un debit de azot de 300 ml/min este prezentată în **Figura 7.21.**, concentrația în gazul purtător rezultată este 121.11 g/m³ butantiol în azot.

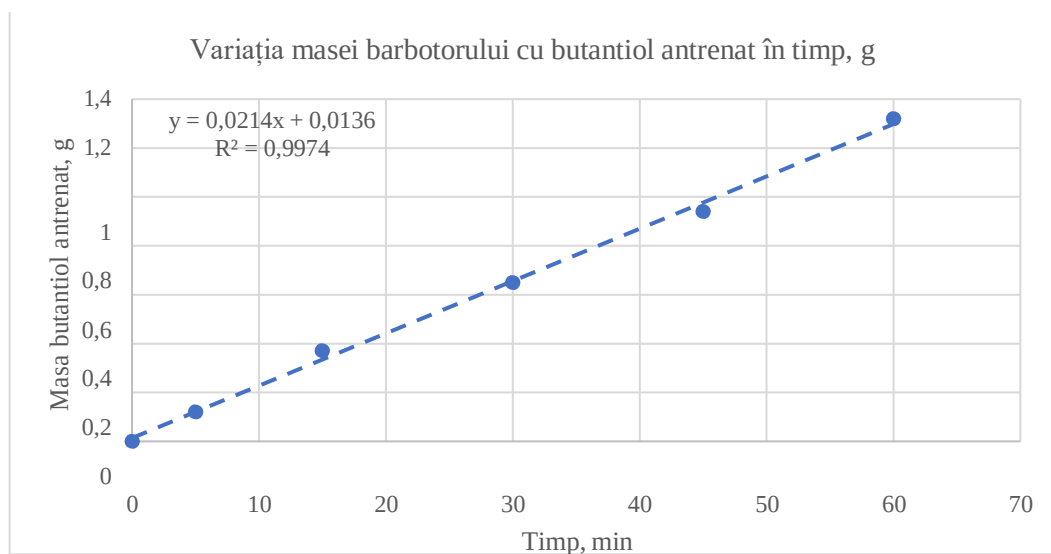


Figura 7.21. Variația masei barbotorului cu butantiol antrenat în timp, g

7.3.1. INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ DE ADSORBȚIE REACTIVĂ

Pentru experimentele de adsorbție a fost utilizată instalația experimentală prezentată în **Figura 7.22**. Instalația experimentală la nivel de laborator este compusă dintr-o butelie de gaz sub presiune (azot), reductor de presiune, regulator de debit, rotametrul pentru înregistrarea debitului de gaz, barbotor, reactor de adsorbție termostatat cu manta de încălzire electrică, cromatograf de gaze GCHF 18.3 cu detector TCD.

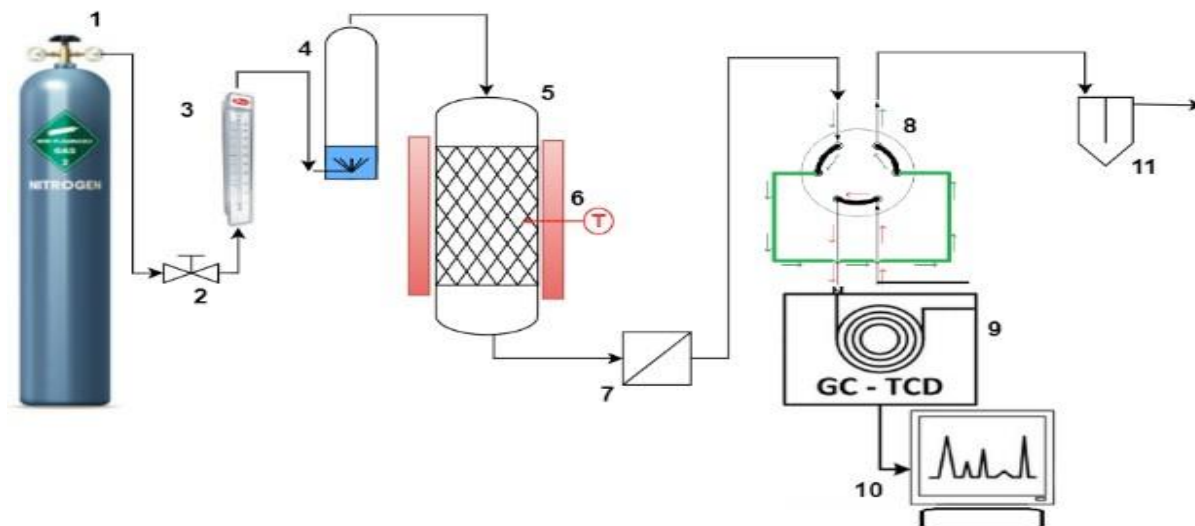


Figura 7.22 Schița instalației experimentale de adsorbție: 1- butelie de gaz cu regulator de presiune; 2- robinet de control al debitului; 3- rotametrul-indicator de debit; 4- barbotor; 5- reactor cu adsorbant; 6- manta de încălzire termostată cu termoregulator și termocuplu; 7- filtru; 8- valvă de prelevare gaz cu buclă de 2 cm³; 9- gaz cromatograf cu detector de conductivitate termică TCD; 10- înregistrator; 11- închidere hidrolică.

7.3.2. MATERII PRIME, PARAMETRII DE OPERARE

Materii prime: 1 Butanol

Adsorbant 20 % Cu/ C granulat

Adsorbant 20 % Fe /C granulat

Adsorbant 20 % Zn / C granulat

Adsorbant 10%Fe-10 % Zn /C granulat

Azot sub presiune.

Variația în timp a concentrației butanolului neadsorbit s-a determinat prin analiza gaz-cromatografică. S-a utilizat un cromatograf de gaze GCHF 18.3 (cu detector de conductivitate termică) în flux pentru analiza compușilor prezenți în fluxul de azot.

Analiza cromatografică se realizează la următoarele valori ale parametrilor:

Coloana cromatografică cu umplutura tip:

- Site moleculare 5A
- Cărbune activ 0.2-0.4mm

Distribuție umplură coloană:

- 1m site moleculare
- 1m cărbune activ.

Condițiile de lucru:

- Gaz eluent: N₂
- Presiune gaz purtator (N₂)5.0(800KPa)
- Curent-N₂-160mA

7.3.3. TESTE DE ADSORBȚIE REACTIVĂ PE ADSORBANTUL 20%Cu /C

Mod de lucru

Se încarcă adsorbentul, cântărit în prealabil, în reactorul de adsorbție și se cuplează reactorul la instalația de adsorbție. Se verifică etanșeitatea instalației, se reglează debitul de azot și se pornește încălzirea reactorului de adsorbție la valoarea stabilită. După stabilizarea temperaturii în reactor se pornește cromatograful de proces și se introduce butantiolul în barbotor. Procesul de adsorbție reactivă s-a realizat în regim izoterm.

Parametrii de operare ai instalației de adsorbție reactivă au fost:

- masa de adsorbant 20%Cu/cărbune = 40 g;
- debit de gaz (azot) = 300 cm³/min;
- concentrația inițială a butantiolului în faza gazoasă = 121,11 g/m³;
- temperatura adsorber = 150 °C.

Variația concentrației butantiolului în fluxul de azot în timp este prezentată în **Figura 7.23**.

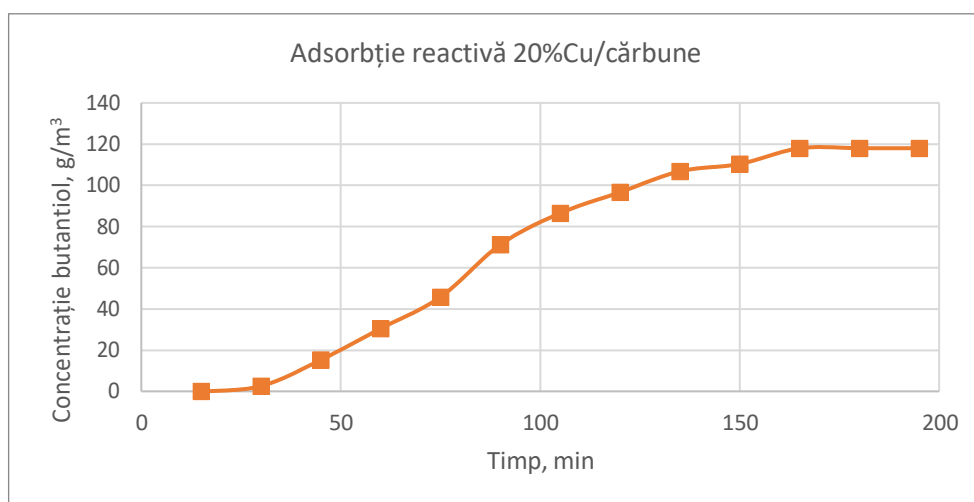


Figura 7.23. Variația concentrației butantiolului în azot în timp în cazul adsorbției pe 20%Cu/cărbune la un debit azot de 300 ml/min

Din analiza curbei de adsorbție reactivă a butantiolului pe 20% Cu/cărbune rezultă că după 80 min de expunere adsorbentul se saturează cca. 50%. Se observă că saturația adsorbentului are loc după aproximativ 165 min de la expunerea la poluant.

Prin integrarea curbei de adsorbție până la momentul saturării adsorbantului (min. 165) rezultă valoarea 9368.79 g/m³ butantiol adsorbit timp de 165 min. Prin raportare la cantitatea de adsorbant (40 g) se obține capacitatea maximă de adsorbție 1.696 cm³ butantiol/g adsorbent 20%Cu/C.

7.3.4. TESTE DE ADSORBȚIE REACTIVĂ PENTRU ADSORBANT CU 20%FE / C

Variația concentrației butantiolului în fluxul de azot în timp este prezentată în **Figura 7.24**.

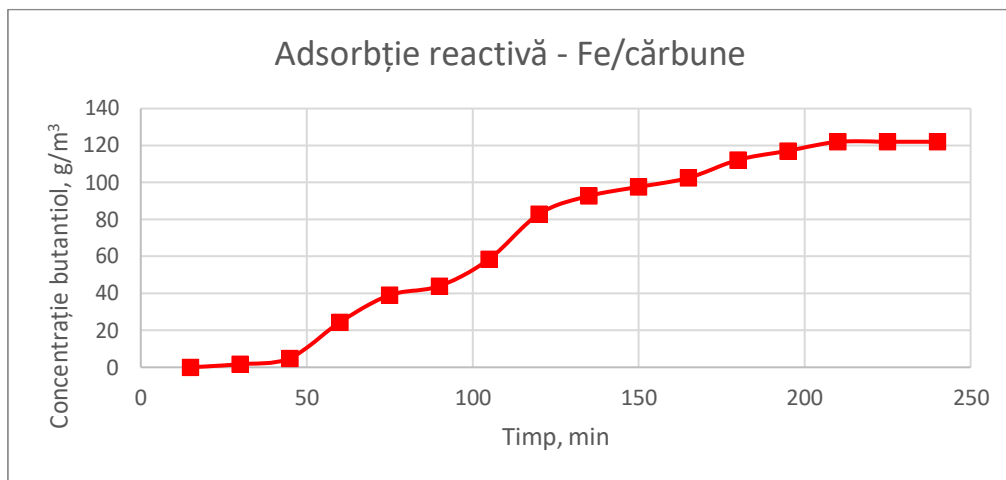


Figura 7.24. Variația concentrației butantiolului în azot în timp în cazul adsorbției pe 20%Fe/cărbune la un debit azot de 300 ml/min

Din analiza curbei de adsorbție reactivă a butantiolului pe 20% Fe/cărbune rezultă că după 105 min de expunere adsorbentul se saturează cca. 50%. Se observă că saturația adsorbentului are loc după aproximativ 210 min de la expunerea la poluant.

Prin integrarea curbei de adsorbție până la momentul saturării adsorbantului (min. 210) rezultă valoarea 12579.42 g/m³ butantiol adsorbit timp de 210 min. Prin raportare la cantitatea de adsorbant (40 g) se obține capacitatea maximă de adsorbție 1.790 cm³ butantiol/g adsorbent 20%Fe/C.

7.3.5. TESTE DE ADSORBȚIE REACTIVĂ PENTRU ADSORBANT CU 20%ZN / C

Variația concentrației butantiolului în fluxul de azot în timp este prezentată în **Figura 7.25**.

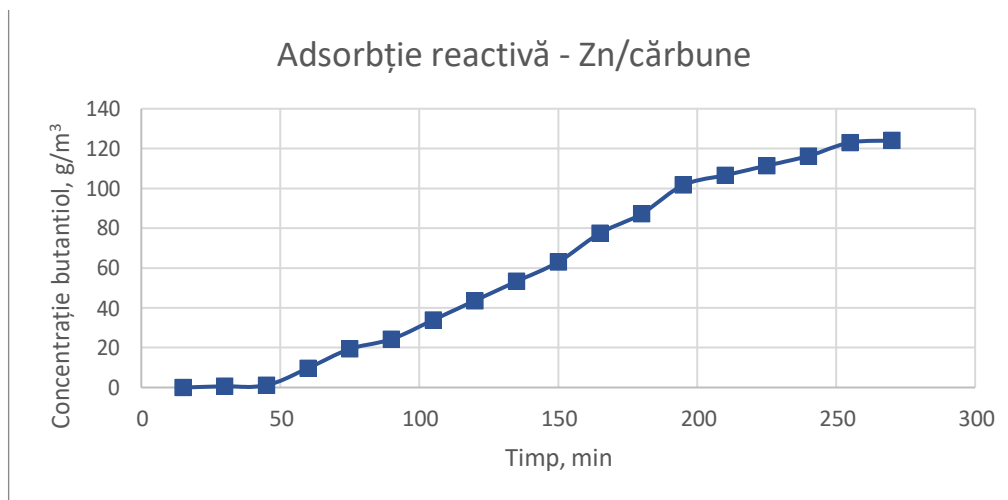


Figura 7.25. Variația concentrației butantiolului în azot în timp în cazul adsorbției pe 20%Zn/cărbune la un debit azot de 300 ml/min

Din analiza curbei de adsorbție reactivă a butantiolului pe 20% Zn/cărbune rezultă că după 150 min de expunere adsorbentul se saturează cca. 50%. Se observă că saturația adsorbentului are loc după aproximativ 255 min de la expunerea la poluant.

Prin integrarea curbei de adsorbție până la momentul saturării adsorbantului (min. 255) rezultă valoarea 13662.28 g/m³ butantiol adsorbit timp de 255 min. Prin raportare la cantitatea de adsorbant (40 g) se obține capacitatea maximă de adsorbție 1.601 cm³ butantiol/g adsorbent 20% Zn/C.

7.3.6. TESTE DE ADSORBȚIE REACTIVĂ PENTRU ADSORBANTUL 10%FE - 10%ZN/C

Variația concentrației butantiolului în fluxul de azot în timp este prezentată în **Figura 7.26**.

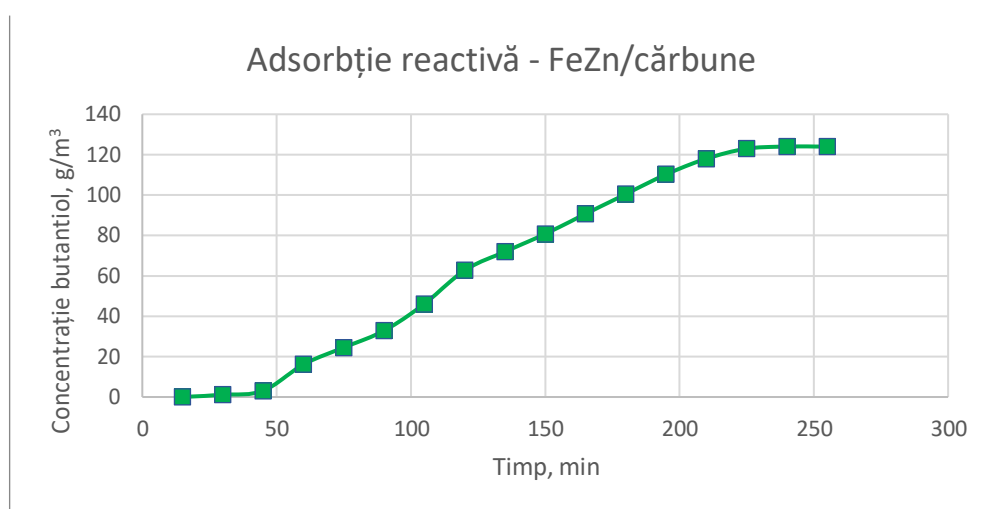


Figura 7.26. Variația concentrației butantiolului în azot în timp în cazul adsorbției pe 10%Fe10%Zn /cărbune la un debit azot de 300 ml/min

Din analiza curbei de adsorbție reactivă a butantiolului pe 10%Fe10%Zn /cărbune rezultă că după 120 min de expunere adsorbentul se saturează cca. 50%. Se observă că saturația adsorbentului are loc după aproximativ 225 min de la expunerea la poluant.

Prin integrarea curbei de adsorbție până la momentul saturării adsorbantului (minutul 225 de la pornirea reacției) rezultă valoarea 12301.64 g/m³ butantiol adsorbit timp de 225 min. Prin raportare la cantitatea de adsorbant (40 g) se obține capacitatea maximă de adsorbție 1.633 cm³ butantiol/g adsorbent 10%Fe10%Zn /C.

În **Tabelul 7.11**, este prezentată capacitatea maximă de adsorbție pentru adsorbenții metalici depuși pe cărbune granulat.

Tabelul 7.11. Capacitatea de adsorbție pentru adsorbenții metalici depuși pe cărbune granulat

Nr. Crt.	Adsorbant	Capacitatea maximă de adsorbție, cm³ butantol/g adsorbent
1	20% Cu/cărbune	1.696
2	20% Fe/cărbune	1.790
3	20% Zn/cărbune	1.601
4	10% Fe10%Zn/cărbune	1.633

CAPITOLUL 8. CONCLUZII GENERALE

8.1 CONCLUZII GENERALE ASUPRA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

Poluarea atmosferei prezintă un impact negativ asupra sănătății umane și ecosistemelor, iar monitorizarea calității aerului nu este o măsură suficientă pentru diminuarea acestui flagel al epocii moderne.

Poluarea aerului în zonele urbane din vecinătatea rafinăriilor concurează alături de cea provocată de gazele de eșapament, la creșterea concentrației poluanților din aceste zone. Deși s-au făcut progrese la tratarea catalitică a gazelor de eșapament dar și în modernizarea instalațiilor de prelucrare a petrolului, fenomenul de poluare a aerului se amplifică în timp.

În prezenta teză de doctorat se realizează un studiu de monitorizare și analiză a concentrațiilor de particule în suspensie, benzen și hidrogen sulfurat, pentru zona Ploiești și un studiu experimental pentru reducerea conținutului de hidrocarburi aromatice toxice (și s-a ales toluenul) respectiv, un studiu pentru controlul și reducerea compușilor poluanți cu sulf (și s-a ales butantolul).

Preocupările în direcția diminuării poluării atmosferei s-au materializat în sintetizarea și testarea unei game largi de adsorbanți pentru noxele prezente în atmosferă precum materiale anorganice, polimeri organici, compozite sau materiale pe bază de carbon. În acest scop au fost realizate studii de îmbunătățire a performanțelor acestor adsorbanti prin diverse procese de condiționare precum hidrofobizare, tratare cu acizi sau baze, doparea cu anumiți compuși, introducerea de grupe funcționale ș.a.

Astfel, materialele compozite pe bază de zeoliți prezintă o structură poroasă ierarhică benefică pentru îmbunătățirea eficienței procesului de difuzie și a transportului de masă, dar au un cost ridicat de preparare. De asemenea, diatomita modificată prin sililarea suprafeței și polimerii organici cu formule îmbunătățite au prezentat o hidrofobicitate îmbunătățită care a favorizat adsorbția COV-urilor nepolare, iar puterea de adsorbție a argilei a crescut prin activare acidă.

Cărbunele activ și varianta recentă biocărbunele, sunt considerați adsorbanți versatili datorită suprafeței specifice relativ mari, a distribuției optime a mărimii porilor, reflectate în capacitatea ridicată de adsorbție a COV-urilor. De fapt, biocărbunele este considerat o alternativă de interes aplicativ datorită materiilor prime abundente, costului redus și consumului redus de energie din timpul preparării. Dezavantajele biocărbunelui ca și ale cărbunelui activ sunt date în principal de inflamabilitatea mai ridicată, riscul de blocare a porilor și higroscopicitatea acestora.

Studiile privind poluarea aerului în municipiul Ploiești au arătat că există o contribuție importantă a poluanților rezultați la rafinarea petrolului precum compuși aromatici (BTX), particule materiale și hidrogen sulfurat, dar aceasta este influențată și de parametrii atmosferici precum viteza vântului, temperatura și umiditatea relativă a aerului.

Studiul experimental privind impactul principalilor poluanți în municipiul Ploiești a fost realizat comparativ atât în perioade de activitate normală cât și în perioada de restricții de circulație a cetățenilor datorită pandemiei de covid, iar rezultatele au evidențiat un impact major al activității populației asupra poluării aerului. Astfel, în perioada de izolare, concentrația particulelor de 0,5 microni a prezentat valori de aproape 6 ori mai mică față de o zi obișnuită. De asemenea, concentrațiile de benzen din zona Ploiești au avut valori ridicate care au fost favorizate de traficul rutier. Analiza statistică a setului de date disponibile referitor la poluarea cu hidrogen sulfurat, a evidențiat o variație a concentrațiilor acestuia cu depășiri ale concentrațiilor maxime admisibile în partea de est a municipiului Ploiești, respectiv pe strada Mihai Bravu.

În cadrul studiului experimental de depoluare a aerului infestat cu hidrocarburi aromatice volatile prin adsorbție, a fost selectat un poluant reprezentativ pentru aceste hidrocarburi volatile, respectiv toluenul. Adsorbentul testat a fost un biocărbune activ pe bază de sâmburi de struguri. Au fost preparate și caracterizate două tipuri de adsorbant prin piroliza în prezența de superacizi obținuți „în situ” din precursori precum acidul fosforic sau clorura de zinc. Pentru realizarea studiului experimental am selectat toluenul deoarece prezintă un diametru cinetic intermediar între hidrocarbura aromatică mononucleară nesubstituită, respectiv benzenul și hidrocarburile aromatice mononucleare cu substituenți mai voluminoși, precum xilenii și etilbenzenul.

Analiza termogravimetrică a cărbunelui activ obținut prin piroliza sâmburilor de struguri pretrați cu cei doi precursori de superacizi a evidențiat un maxim al pierderii de masă mai evident

situat la aprox. 360...370 °C, pierdere datorată probabil vaporizării compușilor volatili formați în urma proceselor de cracare catalitică.

Analiza de microscopie electronică a evidențiat o neomogenitate ridicată a acestor adsorbant; creșterea gradului de neomogenitate a suprafețelor precum și a neregularității secțiunii porilor după tratarea termică a sâmburilor de struguri se datorează probabil unei dispersări ineficiente a aditivilor în sâmburii de struguri. Printr-o condiționare eficientă a sâmburilor de struguri și o dispersare mai bună a aditivilor se pot remedia aspectele observate.

Creșterea *suprafeței specifice* a cărbunelui activ și a diametrului mediu al porilor după tratarea cu superacizi de tip acid polifosforic și clorură de zinc, evidențiată prin analiza texturală a cărbunelui activ se datorează probabil îmbunătățirii proceselor de condensare și reticulare catalizate de catalizatorii superacizi.

Capacitatea maximă de adsorbție și durata de saturare a toluenului pe adsorbantii preparați sunt mai mici, dar apropiate de cele prezentate în literatura de specialitate. Îmbunătățirea performanțelor adsorbantilor obținuți se poate realiza prin îndepărtarea din porii adsorbantilor, prin antrenarea în fază gazoasă sau cracarea gudroanelor și a altor compuși greu volatili formați în timpul procesului de piroliză.

Studiul experimental privind procesul de depoluare a aerului care conține compuși cu sulf s-a realizat prin adsorbție reactivă, pe adsorbantii preparați în acest scop. Adsorbantii testați au fost preparați prin depunerea pe cărbune comercial granulat a unor precursori ai oxizilor de Cu, Fe, Zn și Fe-Zn. Selectarea butantiolului pentru realizarea studiului se datorează unei accesibilități moderate în porii reactivi ai adsorbantului, acesta având un diametru cinetic mai mare decât hidrogenul sulfurat și acoperitor pentru mercaptanii volatili. De asemenea butantiolul prezintă o aciditate mai mică decât hidrogenul sulfurat și implicit o reactivitate la adsorbția reactivă mai mică, rezultând astfel o rezervă de capacitate de adsorbție pentru compușii cu sulf cu o aciditate mai mare și un diametru cinetic mai mic.

Analiza termogravimetrică a adsorbantilor preparați au evidențiat două trepte de degradare termică; o prima treaptă de degradare termică care prezintă o pierdere semnificativă de masă a fost identificată în intervalul de temperaturi mai joase, în timp ce a doua treaptă de degradare apare la valori mai mari ale temperaturii unde se observă o pierdere de masă mai mică, asociată cu descompunerea sau transformarea termică a componentelor mai stabile ale adsorbantului.

Analiza texturală a adsorbantilor preparați a evidențiat valori ridicate ale suprafeței specifice și a volumului total de pori; adsorbantul aditivat cu oxid de Fe a prezentat o suprafață specifică mai mare față de cel aditivat cu oxid de Zn sau de Cu. Aditivarea cu amestecul de oxizi Fe-Zn diminuează mai mult valoarea celor doi parametri.

Testele de adsorbție a butantolului, realizate în flux continuu, au evidențiat o geometrie optimă a reactorului de adsorbție. Astfel, forma curbelor de adsorbție, care prezintă o zonă inițială cu adsorbție totală a butantolului și o valoare optimă a timpului de reacție care previne străpungerea stratului catalitic pentru toți adsorbanții testați, demonstrează un raport optim între diametrul și înălțimea reactorului de adsorbție.

Capacitatea de adsorbție a adsorbanților testați a avut valori apropiate, toate fiind de interes aplicativ, ceea ce evidențiază obținerea unei dispersii optime a clusterilor de oxizi metalici pe suprafața internă a adsorbenților prin metoda de impregnare utilizată. Adsorbantul impregnat cu 20%Fe a prezentat cea mai bună capacitate de adsorbție (1.790 cm^3 butantol/g adsorbent), urmat de adsorbantul 20% Cu/cărbune (1.696 cm^3 butantol/g adsorbent).

8.2.CONTRIBUȚII PERSONALE

- Efectuarea în premieră a unei evaluări complexe a poluării atmosferice din municipiul Ploiești, pe o perioadă mare, cu analiza simultană a principalilor poluanți care afectează sănătatea populației: particule materiale, benzen și hidrogen sulfurat.
- Realizarea de măsurători independente de PM în apropierea locațiilor stațiilor de monitorizare folosind un numărător de particule Lighthouse 3016 IAQ care evaluează concentrațiile de fracțiuni de masă separate în funcție de dimensiune (PM 0.5, PM 1, PM 2.5, PM 5, PM 10 și TPM) și concentrația numărului de particule (PN/cm^3) pentru un interval între 0.3 și 10 microni, în timpul stării de urgență determinate de COVID-19 în 2020;
- Studiul influenței restricțiilor de circulație a populației impus de pandemia de covid, asupra poluării atmosferice din municipiul Ploiești cu particule materiale și COV-uri de tip hidrocarburi aromatice și compuși cu sulf; studiul a evidențiat contribuția emisiilor de poluanți din rafinariile din vecinătatea municipiului la poluarea atmosferică a acestuia.
- Identificarea unei materii prime bioregenerabile disponibilă și ieftină, pentru fabricarea biocărbunelui activ, cu un conținut optim de lignină și carbohidrați, respectiv a semințelor struguri; astfel conținutul ridicat în lignină, component cu o structură preponderent aromatică, asigură formarea unei structuri reticulate de precursori de pori prin reacții de alchilare cu grupele hidroxil ale carbohidraților, reacții catalizate de catalizatori superacizi introduși în timpul procesului de piroliză.
- Pentru desfășurarea studiilor experimentale de laborator de depoluare, au fost realizate o instalație de adsorbție /desorbție toluen și o altă instalație de adsorbție reactivă de mercaptani.
- Prepararea, caracterizarea și testarea unor adsorbanți de tip biocărbune cu o hidrofobicitate controlată prin conținutul de grăsimi al sâmburilor de struguri, care să favorizeze adsorbția hidrocarburilor aromatice volatile prezente în atmosfera urbană. Au fost preparați doi adsorbanți

prin piroliza în cataliza acidă, pe catalizatori superacizi de tip acid polifosforic și acid clorhidric / oxid de zinc, adsorbanți testați la adsorbția toluenului din aer în sistem continuu și strat fix de adsorbant.

- Prepararea, caracterizarea și testarea unor adsorbanți pe baza de oxizi metalici precum cei monometalici de Fe, Zn și Cu depuși pe cărbune activ granulat și unul bimetalic de tip Fe-Zn care să prezinte o activitate ridicată în procesul de adsorbție reactivă a mercaptanilor volatili prezenți în atmosfera poluată din vecinătatea rafinăriilor de petrol. De menționat că adsorbanții preparați au fost testați la adsorbția reactivă a butanoliului din aer în sistem continuu și strat fix de adsorbant.

8.3. LUCRĂRI PUBLICATE CU REZULTATE PREZENTATE ÎN TEZĂ

1. **M. Sanda**, D. Dunea, S. Iordache, L. Predescu, M. Predescu, A. Pohoata, I. Onutu. Recent Urban Issues Related to Particulate Matter in Ploiești City, Romania. *Atmosphere*. 2023; 14(4):746. <https://doi.org/10.3390/atmos14040746>; **FI=2.5**
2. **M. Sanda**, D. Dunea, S. Iordache, A. Pohoata, A-M. Glod-Lendvai, I. Onutu. A Three-Year Analysis of Toxic Benzene Levels and Associated Impact in Ploiești City, Romania. *Toxics*. 2023; 11(9):748. <https://doi.org/10.3390/toxics11090748>; **FI=3.9**
3. **MN. Stancu (Sanda)**, D. Bombos, I. Onutu. A screening of the hydrogen sulfide levels in Ploiești city, Romania. *Romanian Journal of Petroleum & Gas Technology* (2023); VOL. IV (LXXV), No. 2, 193-200. <http://jpgt.upg-ploiesti.ro>, <https://doi:10.51865/JPGT.2023.02.19>

8.4. PARTICIPARE LA CONFERINȚE NAȚIONALE SI INTERNAȚIONALE

1. **M. Stancu**, „Chemical air pollutants in Ploiesti ant the surrouding area”, *Simpozionul National „Ștefan Ilie”*, Liceul Tehnologic „Lazăr Edeleanu” Ploiești, Romania, 13 decembrie 2019.
2. **M. Sanda**, I. Onutu, Air pollution with compounds from refineries. Case Study . În *Proceedings of the 4th International Coloquium Energy and Environmental Protection*, Ploiești, România, 4–6 noiembrie 2020.
3. **M.N. Stancu (Sanda)**, I. Onutu, A screening of the hydrogen sulfide levels in Ploiești City, Romania, *5 th International Colloquium Energy and Environmental Protection, UPG Ploiesti, Romania*, 9-10 Nov. 2023.

8.5. DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

- Îmbunătățirea capacității de adsorbție a adsorbanților de tip oxizi metalici depuși pe cărbune activ prin aplicarea unor metode de impregnare eficiente pentru a crește gradul de dispersie a clusterilor de oxizi metalici depuși pe cărbunele activ granulat.
- Optimizarea hidrofobicității biocărbunelui obținut din sămburi de struguri prin reglarea raportului între conținutul în lignină al sămburilor și grăsimile vegetale sau alți agenți hidrofovizanți, în vederea creșterii capacității de adsorbție a hidrocarburilor aromatice volatile.
- Identificarea unui adsorbant eficient pentru adsorbția poluanților prezenți în atmosfera urbană care prezintă polarități diferite precum hidrocarburile aromatice volatile și mercaptanii volatili.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. I. Onuțu, *Poluanți în petrol și petrochimie*, Editura Universității Petrol-Gaze , Ploiești, 2010.
2. A. Ragothaman and W.A. Anderson, Air Quality Impacts of Petroleum Refining and Petrochemical Industries. *Environments*, 2017. **4** (3): p. 66.
3. GROUP, W.B., ENVIRONMENTAL, HEALTH, AND SAFETY GUIDELINES FOR PETROLEUM REFINING. 2016.
5. R.M. Harrison, et al., Influence of petrochemical installations upon PAH concentrations at sites in Western Saudi Arabia. *Atmospheric Pollution Research*, 2016. **7** (6): p. 954-960.
6. D. Dunea, et al., Liaison between exposure to sub-micrometric particulate matter and allergic response in children from a petrochemical industry city. *Science of The Total Environment*, 2020. **745** (11): p. 141170.
7. S. Kang, et al., An analysis of the temporal variability in volatile organic compounds (VOCs) within megacity Seoul and an identification of their sources. *Atmospheric Pollution Research*, 2022. **13** (3): p. 101338.
8. D. Lv, et al., Source profiles, emission factors and associated contributions to secondary pollution of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a local petroleum refinery in Shandong. *Environmental Pollution*, 2021. **274** (4): p. 116589.
9. A. Barbulescu and L. Barbes, Statistical assessment and modeling of benzene level in atmosphere in Timiș County, Romania. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2020. **19** (2): p. 817-828.
10. C. Popitanu, et al., The Seasonality Impact of the BTEX Pollution on the Atmosphere of Arad City, Romania. *Int J Environ Res Public Health*, 2021. **18** (9).

11. K. Bodor, R. Szép, and Z. Bodor, Time series analysis of the air pollution around Ploiesti oil refining complex, one of the most polluted regions in Romania. *Scientific Reports*, 2022. **12** (1): p. 11817.
12. A. F. Stein, et al., NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2015. **96** (12): p. 2059-2077.
13. G. Rolph, A. Stein and B. Stunder, Real-time environmental applications and display system: READY. *Environmental Modelling & Software*, 2017. **95** (8) : p. 210-228.
14. **M. Sanda**, I. Onuțu et al., Recent Urban Issues Related to Particulate Matter in Ploiesti City, Romania. *Atmosphere*, 2023. **14** (4): p. 746.
15. D. Vallero, *Air Pollution's Impact on Ecosystems. Fundamentals of air pollution*, 2014: p. 341-368.
18. C. Siriopoulos, et al., *Health economics of air pollution, in Pollution Assessment for Sustainable Practices in Applied Sciences and Engineering*. 2021, Elsevier. p. 639-679.
21. Romanian Parliament, Law No. 104 of 15 June 2011 on Ambient Air Quality; Part I, no. 452 of June 28;. *Official Monitor of Romania*: Bucharest, Romania, 2011.
22. M. Oprea, D. Dunea, and H.-Y. Liu, Development of a knowledge based system for analyzing particulate matter air pollution effects on human health. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 2017. **16** (3): p. 669-676.
23. F. Borghi, et al., Estimation of the inhaled dose of airborne pollutants during commuting: Case study and application for the general population. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020. **17** (17): p. 6066.
39. S. Iordache, et al. A cyberinfrastructure for air quality monitoring and early warnings to protect children with respiratory disorders. 2015 20th *International Conference on Control Systems and Computer Science*. 2015. IEEE.
47. W. Bank, The Global Health Cost of Ambient PM_{2.5} Air Pollution. Washington, DC. License: CC BY 3.0 IGO, 2020.
48. L. Carlsen, R. Brüggemann, and B. Kenessov, Use of partial order in environmental pollution studies demonstrated by urban BTEX air pollution in 20 major cities worldwide. *Science of The Total Environment*, 2018. **610-611** (1): p. 234-243.
49. EPA, Indoor air: An introduction to indoor air quality (IAQ). *US Environmental Protection Agency*, 2014.
50. B. Yu, et al., BTEX in the environment: An update on sources, fate, distribution, pretreatment, analysis, and removal techniques. *Chemical Engineering Journal*, 2022. **435** (5): p. 134825.
51. WHO/Europe, Chapter 5.2 Benzene. 2023.
52. A.J. Buczyńska, et al., Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic. *Atmospheric Environment*, 2009. **43** (2): p. 311-318.

53. A. Sekar, G.K. Varghese, and M.K. Ravi Varma, *Analysis of benzene air quality standards, monitoring methods and concentrations in indoor and outdoor environment*. Heliyon, 2019. **5**(11).
54. (ATSDR), A.f.T.S.a.D.R., *Benzene*. 2023.
58. M. Filonchyk and M. Peterson, NO₂ emissions from oil refineries in the Mississippi Delta. *Science of The Total Environment*, 2023. **898** (11): p. 165569.
59. **M. Sanda**, I. Onuțu et al., A Three-Year Analysis of Toxic Benzene Levels and Associated Impact in Ploiești City, Romania. *Toxics*, 2023. **11** (9): p. 748.
68. C. He, et al., Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources. *Chemical reviews*, 2019. **119** (7): p. 4471-4568.
69. C. Yang, et al., Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review. *Chemical Engineering Journal*, 2019. **370** (8): p. 1128-1153.
70. Y. Yan, et al., Concentration, ozone formation potential and source analysis of volatile organic compounds (VOCs) in a thermal power station centralized area: A study in Shuozhou, China. *Environmental Pollution*, 2017. **223** (4): p. 295-304.
71. I. Castro-Hurtado, G.G. Mandayo, and E. Castaño, Conductometric formaldehyde gas sensors. A review: From conventional films to nanostructured materials. *Thin Solid Films*, 2013. **548** (12): p. 665-676.
72. M. A. Kolade, A. Kogelbauer, and E. Alpay, Adsorptive reactor technology for VOC abatement. *Chemical Engineering Science*, 2009. **64** (6): p. 1167-1177.
74. Z. Zhu, et al., Hydrophobic nanosized all-silica beta zeolite: efficient synthesis and adsorption application. *ACS applied Materials & Interfaces*, 2017. **9** (32): p. 27273-27283.
75. P. González-García, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. **82** (2): p. 1393-1414.
76. N. Le-Minh, et al., Factors affecting the adsorption of gaseous environmental odors by activated carbon: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2018. **48** (4): p. 341-375.
77. X. Ma, L. Yang, and H. Wu, Removal of volatile organic compounds from the coal-fired flue gas by adsorption on activated carbon. *Journal of Cleaner Production*, 2021. **302** (3): p. 126925.
78. X. Zhao, et al., Adsorption behavior of chloroform, carbon disulfide, and acetone on coconut shell-derived carbon: experimental investigation, simulation, and model study. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018. **25** (11): p. 31219-31229.
79. A. J. Romero-Anaya, M.A. Lillo-Rodenas, and A. Linares-Solano, Factors governing the adsorption of ethanol on spherical activated carbons. *Carbon*, 2015. **83** (6): p. 240-249.

80. X. Yang, et al., Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure. *Journal of Environmental Sciences*, 2018. **67** (5): p. 104-114.
88. I. Aguayo-Villarreal, et al., Importance of iron oxides on the carbons surface vs the specific surface for VOC's adsorption. *Ecological Engineering*, 2017. **106** (6): p. 400-408.
89. N.R.A. Manap, et al., Adsorption isotherm and kinetic study of gas-solid system of formaldehyde on oil palm mesocarp bio-char: pyrolysis effect. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018. **6** (1): p. 970-983.
90. Y. Shen and N. Zhang, Facile synthesis of porous carbons from silica-rich rice husk char for volatile organic compounds (VOCs) sorption. *Bioresource Technology*, 2019. **282**: p. 294-300.
91. Y. Shen, N. Zhang, and Y. Fu, Synthesis of high-performance hierarchically porous carbons from rice husk for sorption of phenol in the gas phase. *Journal of Environmental Management*, 2019. **241** (7): p. 53-58.
92. W. Suliman, et al., Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Bioenergy*, 2016. **84** (1): p. 37-48.
93. H. C. Hsi, et al., Preparation of activated carbons from raw and biotreated agricultural residues for removal of volatile organic compounds. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2011. **61** (5): p. 543-551.
94. X. Zhang, et al., Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2017. **338** (9): p. 102-123.
142. C. Xu, et al., High-performance activated carbons synthesized from nanocellulose for CO₂ capture and extremely selective removal of volatile organic compounds. *Advanced Sustainable Systems*, 2018. **2**(2): p. 1700147.
143. L. Hu, et al., Monolithic bamboo-based activated carbons for dynamic adsorption of toluene. *Journal of Porous Materials*, 2017. **24** (2): p. 541-549.
149. A. Sirimuangjinda, et al., Production and characterization of activated carbon from waste tire by H₃PO₄ treatment for ethylene adsorbent used in active packaging. *Advanced Materials Research*, 2012. **506** (3): p. 214-217.
156. C. Liu, W. Cai, and L. Liu, Hydrothermal carbonization synthesis of Al-pillared montmorillonite@ carbon composites as high performing toluene adsorbents. *Applied Clay Science*, 2018. **162** (6): p. 113-120.
160. Q. Li, et al., Studies of dynamic adsorption behavior of VOCs on biochar modified by ultraviolet irradiation. *Huan jing ke xue Huanjing kexue*, 2016. **37**(6): p. 2065-2072.
162. S. Iordache, et al., Investigation of heavy metals content in Airborne Particles from Ploiesti, Romania. *Rev. Chim. Bucharest*. 2017. **68**(4) p. 879-885.
169. **M. Sanda**, D. Bombos, and I. Onutu, A screening of the hydrogen sulfide levels in Ploiesti city, Romania. *Romanian Journal of Petroleum & Gas Technology*, 2023. **4** (75): p. 193-200.