

Optimizacija razgradnje fenola na aktivnom ugljenu šaržnim postupkom

Grubišić Čabo, Helena Josipa

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:755159>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-28**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

OPTIMIZACIJA UKLANJANJA FENOLA NA AKTIVNOM
UGLJENU ŠARŽNIM POSTUPKOM

DIPLOMSKI RAD

HELENA JOSIPA GRUBIŠIĆ ČABO

Matični broj: 185

Split, listopad 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

OPTIMIZACIJA UKLANJANJA FENOLA NA AKTIVNOM
UGLJENU ŠARŽNIM POSTUPKOM

DIPLOMSKI RAD

HELENA JOSIPA GRUBIŠIĆ ČABO

Matični broj: 185

Split, listopad 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

**OPTIMIZATION OF PHENOL REMOVAL ON ACTIVATED
CARBON BY BATCH PROCESS**

DIPLOMA THESIS

HELENA JOSIPA GRUBIŠIĆ ČABO

Parent number: 185

Split, October 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Tema rada je prihvaćena na 19. Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 23.11.2018.

Mentor: Doc. dr. sc. Marin Ugrina

OPTIMIZACIJA RAZGRADNJE FENOla NA AKTIVNOM UGLJENU ŠARŽNIM POSTUPKOM

HELENA JOSIPA GRUBIŠIĆ ČABO, broj indeksa 185

Sažetak: U ovom radu je provedena optimizacija vezivanja fenola na aktivnom ugljenu. Određen je utjecaj pH, S/L omjera, vremena kontakta i početne koncentracije fenola na učinkovitost vezivanja fenola na aktivnom ugljenu. Rezultati su pokazali najveću učinkovitost uklanjanja fenola na aktivnom ugljenu pri $pH_0=5,01-9,01$, $S/L=4$ te vrijeme kontakta od 300 minuta za početnu koncentraciju fenola od 990,933 mg/L. Temeljem ravnotežnih rezultata izvršena je optimizacija mase aktivnog ugljena primjenom dvostupanjskog šaržnog procesa.

Ključne riječi: otpadna voda, fenol, kinetika, ravnoteža, optimizacija, dvostupanjski šaržni postupak.

Rad sadrži: 65 stranica, 27 slika, 15 tablica, 33 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Nedićka Vukojević Medvidović - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - član - mentor

Datum obrane: 17. listopada 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Graduate study of Chemical Technology: Environmental Protection

Scientific area: Technical science

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19 from 23rd November 2018.

Mentor: PhD Marin Ugrina, Assistant professor

OPTIMIZATION OF PHENOL REMOVAL ON ACTIVATED CARBON BY BATCH PROCESS

HELENA JOSIPA GRUBIŠIĆ ČABO, index number 185

Abstract: In this paper, the optimization of phenol removal on activated carbon is performed. The influence of pH, S/L ratio, contact time and initial phenol concentration on the sorption efficiency of phenol removal on activated carbon is determined. The results showed the highest phenol removal efficiency of activated carbon is achieved at $pH_0=5.01-9.01$, $S/L=4$ and a contact time of 300 minutes for an initial phenol concentration of 990.933 mg/L. Based on the equilibrium results, the mass of activated carbon is optimized using a two-stage batch process.

Keywords: wastewater, phenol, kinetics, equilibrium, optimization, two-stage batch process

Thesis contains: 65 pages, 27 figures, 15 tables, 33 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Nediljka Vukojević Medvidović, Full professor - chair person
2. PhD Miroslav Labor, Associate professor - member
3. PhD Marin Ugrina, Assistant professor - supervisor

Defence date: October 17 2019

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marina Ugrine u razdoblju od veljače do listopada 2019. godine.

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Marinu Ugrini koji je svojom susretljivošću i strpljenjem omogućio izradu ovog diplomskog rada.

Najveću zahvalu dugujem mom Ivanu koji mi je bio motivacija u lijepim i onim manje lijepim trenucima kroz školovanje.

ZADATAK

1. Pripremiti modalne otopine fenola.
2. Početne koncentracije fenola odrediti preko kemijske potrošnje kisika te napraviti baždarni pravac.
3. Odrediti točku nultog naboja aktivnog ugljena.
4. Ispitati utjecaj pH, S/L omjera, vremena kontakta i početne koncentracije fenola na učinkovitost vezivanja fenola na aktivnom ugljenu.
5. Kinetičke eksperimentalne rezultate obraditi prema odabranim kinetičkim difuzijskim i reakcijskim modelima.
6. Ravnotežne eksperimentalne rezultate obraditi prema odabranim adsorpcijskim modelima.
7. Dizajnirati dvostupanjski šaržni reaktor.

SAŽETAK

U ovom radu je provedena optimizacija vezivanja fenola na aktivnom ugljenu. Određen je utjecaj pH, S/L omjera, vremena kontakta i početne koncentracije fenola na učinkovitost vezivanja fenola na aktivnom ugljenu. Rezultati su pokazali najveću učinkovitost uklanjanja fenola na aktivnom ugljenu pri $pH_0=5,01-9,01$, $S/L=4$ te vrijeme kontakta od 300 minuta za početnu koncentraciju fenola od 990,933 mg/L. Temeljem ravnotežnih rezultata izvršena je optimizacija mase aktivnog ugljena primjenom dvostupanjskog šaržnog procesa.

Ključne riječi: otpadna voda, fenol, kinetika, ravnoteža, optimizacija, dvostupanjski šaržni postupak.

ABSTRACT

In this paper, the optimization of phenol removal on activated carbon is performed. The influence of pH, S/L ratio, contact time and initial phenol concentration on the sorption efficiency of phenol removal on activated carbon is determined. The results showed the highest phenol removal efficiency of activated carbon is achieved at $\text{pH}_0=5.01-9.01$, $S/L=4$ and a contact time of 300 minutes for an initial phenol concentration of 990.933 mg/L. Based on the equilibrium results, the mass of activated carbon is optimized using a two-stage batch process.

Keywords: wastewater, phenol, kinetics, equilibrium, optimization, two-stage batch process.

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Fenol	3
1.1.1. Svojstva fenola.....	3
1.2. Nomenklatura fenola.....	5
1.3. Upotreba fenola.....	6
1.4. Utjecaj fenola na ljudsko zdravlje	7
1.4.1. Mjere sigurnosti i zaštite.....	9
1.4.2. Prva pomoć	9
1.5. Otpadne vode s fenolom i metode uklanjanja.....	10
1.5.1. Ekstrakcija	11
1.5.2. Membranske metode.....	11
1.5.3. Pervaporacija	11
1.5.4. Kemijska oksidacija.....	12
1.5.5. Elektrokemijska oksidacija	12
1.5.6. Napredni oksidacijski procesi.....	12
1.5.6.1. Fenton proces	13
1.5.6.2. Oksidacija s UV/H ₂ O ₂	13
1.5.6.3. Oksidacija vlažnim zrakom	13
1.5.6.4. Oksidacija ozonom	13
1.5.7. Adsorpcija.....	14
1.5.7.1. Vrste adsorpcije	14
1.6. Aktivni ugljen	15
1.6.1. Svojstva aktivnog ugljena.....	15
1.6.2. Proces dobivanja aktivnog ugljena	15
1.6.3. Struktura aktivnog ugljena.....	16
1.7. Kinetika adsorpcije fenola na aktivnom ugljenu šaržnim postupkom.....	18
1.7.1. Kinetički difuzijski model	19
1.7.2. Kinetički reakcijski modeli.....	21
1.8. Ravnoteža adsorpcije na aktivnom ugljenu šaržnim postupkom.....	22
1.8.1. Adsorpcijske izoterme	22

2. EKSPERIMENTALNI DIO	26
2.1. Karakteristike aktivnog ugljena	27
2.1.1. Određivanje točke nultog naboja aktivnog ugljena	27
2.2. Priprema otopina fenola.....	27
2.2.1. Određivanje koncentracije fenola	27
2.2.1.1. Određivanje kemijske potrošnje kisika permanganatnom metodom.....	27
2.3. Ispitivanje utjecaja eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost vezivanja fenola na aktivnom ugljenu	31
2.3.1. Utjecaj pH	31
2.3.2. Utjecaj S/L omjera	31
2.3.3. Utjecaj vremena kontakta – kinetika	32
2.3.4. Utjecaj početne koncentracije	32
3. REZULTATI	33
3.1. Rezultati ispitivanja fizikalnih karakteristika aktivnog ugljena	34
3.2. Rezultati ispitivanja eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost vezivanja fenola na aktivnom ugljenu	34
3.2.1. Rezultati utjecaja pH.....	34
3.2.2. Rezultati utjecaja S/L omjera.....	36
3.2.3. Rezultati utjecaja vremena kontakta – kinetika	38
3.2.4. Rezultati utjecaja početne koncentracije fenola.....	41
4. RASPRAVA	43
4.1. Analiza rezultata određivanje točke nultog naboja aktivnog ugljena.....	44
4.2. Rezultati ispitivanja utjecaja eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost vezivanja fenola na aktivnom ugljenu.....	45
4.2.1. Utjecaj pH	45
4.2.2. Utjecaj S/L omjera	47
4.2.3. Utjecaj vremena kontakta – kinetika	48
4.2.4. Utjecaj početne koncentracije	49
4.3. Primjena difuzijskih kinetičkih modela	50
4.3.1. Primjena modela difuzije kroz laminarni film	50
4.3.2. Primjena Weber-Morrisovog difuzijskog modela	51
4.4. Primjena reakcijskih kinetičkih modela.....	52
4.4.1. Primjena modela pseudo prvog reda.....	52

4.4.2. Primjena modela pseudo drugog reda.....	53
4.4.3. Osvrt na primjenjivosti kinetičkih reakcijskih i difuzijskih modela.....	54
4.5. Primjena izotermnih modela na eksperimentalne rezultate	54
4.6. Dizajn dvostupanjskog šaržnog reaktora	55
5. ZAKLJUČAK	60
6. LITERATURA.....	62

UVOD

Fenol i derivati fenola imaju poseban značaj u području obrade otpadnih voda budući da je industrijska primjena fenola izrazito široka što ima za posljedicu nastanak otpadnih voda koje sadrže fenolne spojeve. Kako fenolni spojevi nisu biološki razgradljivi, primjena bioloških postupaka obrade nije efikasna. Stoga su poželjniji fizikalno-kemijski postupci obrade poput koagulacije/flokulacije, kemijske oksidacije i membranskih tehnika. Među njima, adsorpcija na aktivnom ugljenu se izdvaja kao visoko učinkovita metoda uklanjanja fenola. Ova metoda je pogodna za otpadne vode koje sadrže visoke koncentracije fenola. Budući da je aktivni ugljen visoko učinkovit u procesima obrade voda koje sadrže organske molekule pa tako i fenol, opravdanost procesa vezivanja fenola na aktivnom ugljenu treba sagledati i s ekonomskog aspekta zbog visoke cijene koštanja aktivnog ugljena.

Stoga je cilj rada optimizirati proces adsorpcije fenola na aktivnom ugljenu ispitujući utjecaj pH, S/L omjera, vremena kontakta i početne koncentracije fenola na učinkovitost vezivanja fenola na aktivnom ugljenu.

1. OPĆI DIO

1.1. Fenol

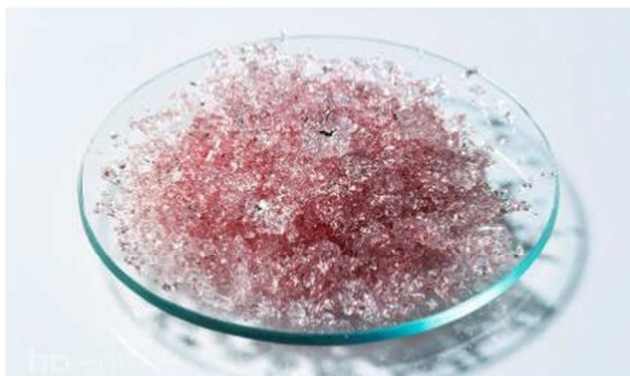
1.1.1. Svojstva fenola

Fenol je organokemijski spoj koji se sastoji od hidroksilne skupine (-OH) vezane izravno na ugljikov atom aromatskog prstena (slika 1.1.). Naziv fenol potječe od grčke riječi fen (*phènè*), kojom je A. Laurent nazvao benzen zbog njegove prisutnosti u rasvjetnom plinu.¹

Čisti fenol je bezbojna, kristalična masa ili tekućina intenzivnog katranastog mirisa. Kristali su higroskopskih svojstava, a na zraku mogu promijeniti boju od bijele do roze (slika 1.2.).¹⁻⁴



Slika 1.1. Strukturna formula fenola.



Slika 1.2. Kristali fenola.⁵

Fenol je izrazito topljiv u vodi (oko 8,3 g u 100 mL vode), lako se otapa u većini organskih otapala (etanol, aceton, benzen, eter, glicerol, octena kiselina), dok je u alifatskim ugljikovodicima manje topljiv te se iz njih može prekrystalizirati.¹

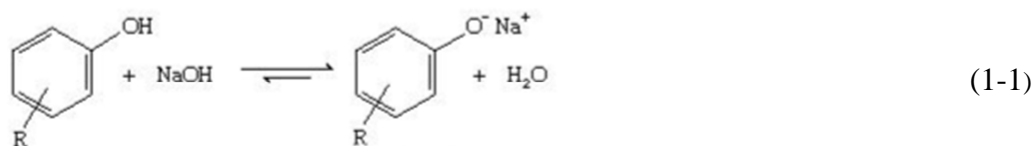
Slično alkoholima, fenoli imaju hidroksilne skupine koje mogu sudjelovati u intermolekularnim vodikovim vezama, ali formiraju jače vodikove veze nego alkoholi. Vodikova veza rezultira višim točkama tališta i mnogo višim točkama vrelišta za fenole nego za ugljikovodike sa sličnim molekulskim masama. Na primjer, fenol molekulske

mase 94 kg/kmol ima točku vrelišta za više od 70°C višu od temperature vrelišta toluena molekulske mase 92 kg/kmol.⁶

Kemijska svojstva fenola su posljedica uzajamnog djelovanja aromatske jezgre i hidroksilne skupine koja je na nju vezana. Hidroksilna skupina predaje elektron jezgri i aktivira je u o- i p- položaju.¹

Iako se fenoli često smatraju aromatskim alkoholima, oni imaju drugačija svojstva od alkohola. Najočiglednija razlika je povećana kiselost fenola, oko milijun puta je kiseliji od alifatskih alkohola. Premda se smatra slabom kiselinom, ima manju kiselost i od karboksilnih kiselina, pa čak i ugljične kiseline.^{3,6} Veća kiselost fenola u odnosu na alkohole može se protumačiti prekrivanjem p-orbitala kisikovog atoma s p-orbitalama susjednog ugljikovog atoma, što dovodi do međusobnog djelovanja slobodnog elektronskog para kisikovog atoma s elektronima nezasićene jezgre.⁴

Fenol se potpuno deprotonira u lužnatom mediju (NaOH) prema reakciji (1-1) pri čemu nastaje fenoksid anion (fenolat anion).^{3,6}



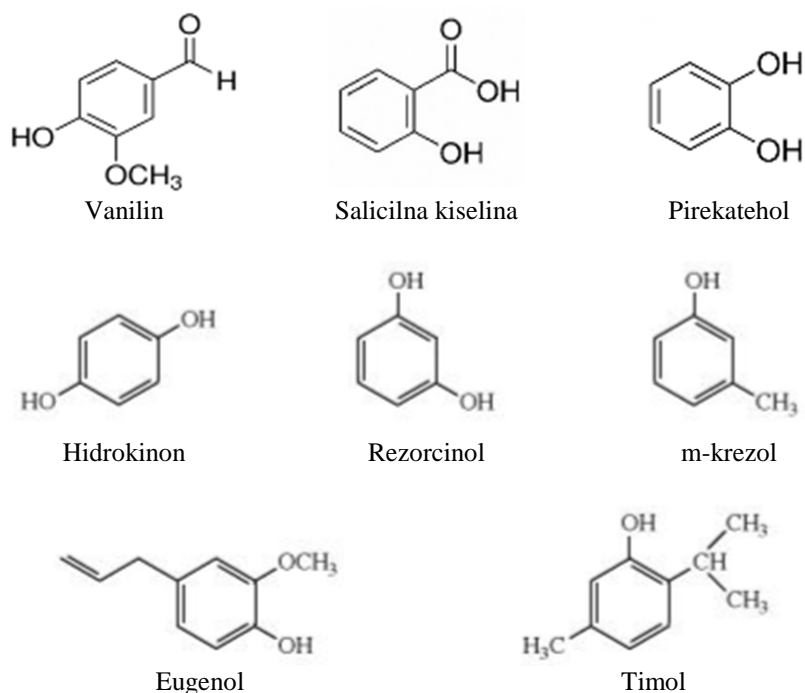
Fenolni spojevi ponašaju se kao nukleofili u većini reakcija, a reagensi koji s njima reagiraju kao elektrofilni. U fenolnim spojevima, reaktivno mjesto je na hidroksilnoj skupini ili aromatskom prstenu. Reakcije koje se događaju na aromatskom prstenu rezultiraju elektrofilnom aromatskom supstitucijom.⁷

- Halogeniranje - Bromiranje i kloriranje fenola događa se lako, čak i bez katalizatora. Supstitucija se javlja prvenstveno na para položaju hidroksilne skupine. Kad je para pozicija blokirana, provodi se orto supstitucija.
- Nitriranje - Fenol reagira s razrijeđenom dušičnom kiselinom u vodi ili octenoj kiselini. Zbog velike reaktivnosti fenolnih spojeva nije potrebno koristiti mješavinu dušične i sumporne kiseline.
- Sulfoniranje - Sulfoniranje prstena može se provesti reakcijom fenola s koncentriranom sumpornom kiselinom.
- Friedel-Crafts alkilacija - Alkoholi u kombinaciji s kiselinama služe kao izvor karbokacije (elektrofilna alkilirajuća sredstva tvore alkil kation). Napad karbokacije na elektronski prsten fenola rezultira alkilacijom.

- Oksidacija - Fenoli ne prolaze oksidaciju na isti način kao i alkoholi jer nemaju atom vodika na ugljiku koji nosi hidroksil. Umjesto toga, oksidacijom fenola dobiva se cikloheksa-2,5-dien-1,4-dion ili kinon.⁷

1.2. Nomenklatura fenola

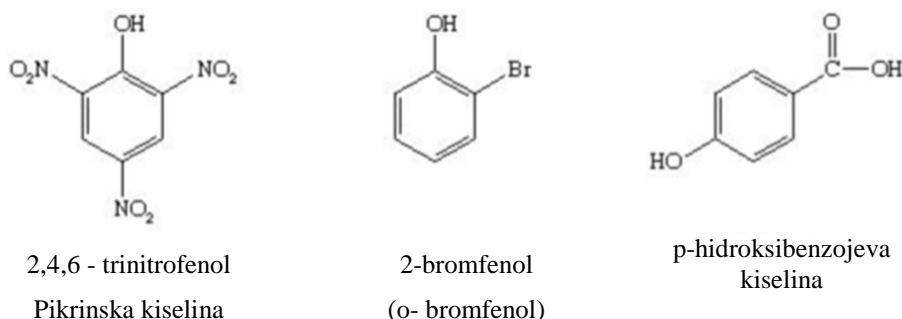
Mnogi fenolni spojevi otkriveni su i korišteni i prije nego što su kemičari uspjeli odrediti njihove strukturne formule zbog čega su nazivani trivijalnim imenima (vanilin, salicilna kiselina, pirokatehol, hidrokinon, rezorcinol, krezol, eugenol, timol itd.).⁶ Kemijske strukture i odgovarajući trivijalni nazivi najčešće korištenih fenolnih spojeva prikazani su na slici 1.3.



Slika 1.3. Kemijske strukture najčešćih fenolnih spojeva.⁶

Međutim, sustavna imena su korisnija jer predstavljaju stvarnu strukturu spoja. Ako je hidroksilna skupina glavna funkcionalna skupina fenola, spoj se može nazvati kao supstituirani fenol, s ugljikovim atomom koji nosi hidroksilnu skupinu. Na primjer, sustavni naziv za timol je 5-metil-2-izopropilfenol. Fenoli sa dva ili više supstituenta imenuju se korištenjem odgovarajućih brojeva ili orto (1,2), meta (1,3) i para (1,4) sustava. Spojevi s drugim glavnim funkcionalnim skupinama imenuju se s hidroksilnom

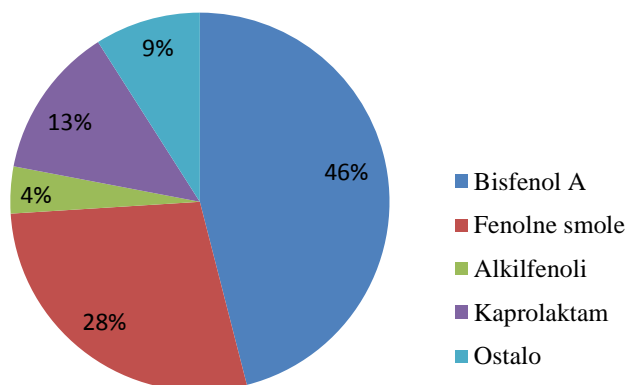
skupinom kao hidroksi supstituentom. Na primjer, sustavno ime za vanilin je 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehid. Primjeri nomenklature nekih fenolnih spojeva prikazani su na slici 1.4.⁶



Slika 1.4. Primjeri sustavnih imena nekih fenolnih spojeva.⁶

1.3. Upotreba fenola

Proizvodnja fenola počela je sredinom 19. stoljeća (~1860. godine) te se danas proizvodi u velikim količinama, oko 7 milijardi kg/god. Fenol se koristio kao sredstvo za dezinfekciju u kućanstvu i u vodi za ispiranje usta. Jedna od ranih primjena fenola bila je kao antiseptičko sredstvo. Godine 1865. britanski kirurg Joseph Lister koristio je fenol za sterilizaciju kirurškog pribora pri čemu je stopa smrtnosti od kirurških amputacija pala s 45% na 15% u njegovom odjelu. Krajem 19. stoljeća industrijski znanstvenici pronašli su nove upotrebe fenola u sintezi boja, aspirina i jednog od prvih eksploziva, pikrinske kiseline.^{6,8} Godine 1872. utvrđeno je da se fenol može kondenzirati s aldehydima za dobivanje smola. Na slici 1.5. prikazani su udjeli upotrebe fenola za proizvodnju pojedinih intermedijera u 2015. godini.



Slika 1.5. Udjeli upotrebe fenola za proizvodnju intermedijera u 2015.godini.⁹

U 2015. godini svjetska potražnja za fenolom iznosila je ≈ 10 milijuna tona. Velika potrošnja fenola je u proizvodnji bisfenola A (BFA) koji nastaje reakcijom fenola i acetona. Iako je pod strogom zakonskom regulativom zbog zdravstvenih i sigurnosnih razloga, BFA je ključni intermedijer za proizvodnju polikarbonatne plastike (najveća i najbrže rastuća upotreba BFA) poznate u CD-ovima i kućanskim električnim aparatima te epoksidnih smola za premaze i odljevke boja.^{3,8,9} Potražnja za BFA, smolama i drugim tržištima fenola uvelike je pod utjecajem općih ekonomskih uvjeta. Kao rezultat toga, potrošnja fenola u velikoj mjeri slijedi obrasce vodećih svjetskih gospodarstava. Najveći rast potrošnje je u sjeveroistočnoj Aziji, posebno u Kini te Južnoj Americi. Bliski istok ima snažan rast potrošnje, potaknut proizvodnjom BFA, koja se proizvodi prvenstveno za izvoz u druge regije, dok je rast proizvodnje u Sjevernoj Americi i zapadnoj Europi nizak.¹⁰

Smole od fenola i metanala (formaldehida) temelj su najstarije plastike i još uvijek se koriste za izradu jeftinih termoreaktivnih plastika kao što su melamin i bakelit, koji se koriste u električnoj opremi. Ove smole se također koriste kao sredstva za spajanje slojeva u proizvodnji drvnih proizvoda kao što je šperploča.⁸

Alkilfenoli se koriste u proizvodnji površinski aktivnih tvari, deterdženata i emulgatora te također u proizvodnji insekticida i plastike.¹¹

Kaprolaktam se koristi u proizvodnji najlona i poliamida za široku paletu proizvoda, uključujući tepihe, odjeću, ribarske mreže, prešane komponente i ambalažu.⁸

1.4. Utjecaj fenola na ljudsko zdravlje

Fenol se smatra velikim onečišćivalom zbog štetnog i toksičnog učinka na ekosustav te sklonosti akumulacije u živim organizmima. Trovanje fenolom može nastati zbog izloženosti u okolišu, konzumacijom kontaminirane hrane ili vode za piće te zbog korištenja proizvoda koji sadrže fenol. Iako je blago kisel, zbog sklonosti izazivanja opekline, potrebno je pažljivo rukovati s fenolom.³

Proces apsorpcije, distribucije i izlučivanja kod ljudi mora proći kroz različite vrste barijera i membrana koristeći razne transportne mehanizme. Prijenos otrovne tvari u tijelo ovisi o molekulskoj masi, obliku, naboju, topljivosti lipida te o sastavu i debljini membrane. Kada je široko rasprostranjen po cijelom tijelu, fenol može dospjeti u posteljicu, mozak pa čak i ljudsko majčino mlijeko.¹²

Izloženost fenolu također ovisi o individualnoj toleranciji čovjeka. Smrtonosna doza je između 3 i 30 g, ali može biti i samo 1 g. Derivati fenola manje su toksični od čistog fenola. Fenol u ljudski organizam može dospjeti inhalacijom, dermalnim kontaktom ili ingestijom.^{12,13}

Inhalacija - Fenol se lako apsorbira putem udisanja, a nakon akutne (kratkotrajne) inhalacije, fenol jako nadražuje kožu, oči i sluznicu kod ljudi.¹²

Dermalni kontakt - Fenol izložen kratkom dermalnom kontaktu ima sposobnost iritacije kože, a produljenje dermalnog kontakta može dovesti do teških oštećenja kože. Oštećenje kože uzrokovano je zgrušavanjem tj. reakcijom fenola s aminokiselinama koje sadrže keratin epidermisa i kolagen. Akutna izloženost dermalnom kontaktu može uzrokovati opekline zbog nagrizajućih i iritantnih svojstava. Dermalna izloženost često je povezana s profesionalnom izloženošću. Upravo zbog činjenice da je radnik u poljoprivredi ili tvornici uvijek u kontaktu s fenolnim spojevima, kao jednom od osnovnih kemikalija, mogućnosti za apsorpciju fenola veće su u odnosu na radnike u drugim industrijama.¹²

Ingestija - Gutanje uzrokuje intenzivno pečenje u ustima i grlu nakon čega slijedi akutna bol u trbuhu, a dah ima karakterističan miris.¹⁴ Gutanje fenola može uzrokovati ozbiljno oštećenje bubrega i jetre. Akutno trovanje fenolom kroz gutanje može se vidjeti kroz simptome kao što su suhoća u grlu i ustima, mučnina, povraćanje i proljev, dok kronična izloženost uzrokuje methemoglobinemiju (bolest kod koje je hemoglobin u oksidiranom obliku i ne može vezati kisik)¹⁵, hemolitičku anemiju (anemija izazvana prijevremenim razaranjem i skraćenim vijekom eritrocita)¹⁶, obilno znojenje, hipotenziju, aritmiju, plućni edem, tahikardiju i tamno obojenu mokraću. Izlaganje fenolu uzrokuje početno povišenje krvnog tlaka, nakon čega slijedi sniženje krvnog tlaka i šok.¹²

1.4.1. Mjere sigurnosti i zaštite

Mjere koje se primjenjuju na fenol i njegove derivate uključuju:

- pažljivo rukovanje osoba koje se bave proizvodnjom, rukovanjem, skladištenjem i transportom fenola,
- učinkovitu ventilaciju,
- pravilno zbrinjavanje fenolnog otpada s mjerama opreza protiv mogućeg onečišćenja zraka, potoka i podzemnih voda, budući da su vodne vrste posebno osjetljive na učinke ovakvih kemikalija,
- posebne mjere predostrožnosti u čišćenju spremnika, koje se ne bi smjelo provoditi bez odgovarajuće opreme,
- stalnu opreznost higijena ili liječnika zbog znakova i simptoma akutne ili kronične (lokalne ili sistemske) intoksikacije,
- mjere zaštite od požara.¹¹

1.4.2. Prva pomoć

Trovanje fenolom zahtjeva hitnu medicinsku procjenu, u slučaju značajnog unošenja fenola (više od 1 g za odrasle ili 50 mg za dojenčad) ili simptomatske intoksikacije. Potrebno je uspostaviti i održavati vitalne funkcije i uspostaviti vaskularni pristup. Kontaminirana odjeća mora se brzo ukloniti, a zahvaćena područja kože preplaviti toplom vodom. Također je potrebno provesti brisanje otapalima kao što su etil alkohol i metilirani alkohol kako bi se apsorbirao površinski koagulum. Kada se ukloni sav fenol (što se može procijeniti samo zbog odsutnosti njegovog karakterističnog mirisa), zahvaćena područja treba pokriti vlažnim oblozima zasićenog natrijevog sulfata ili uljnim oblozima.^{13,14}

Liječenje uključuje sljedeće: šok - tekućine i dopamin, aritmije - lidokain i konvulzije - diazepam. Preporučena je inhalacija 100%-tnog kisika. Metaboličkom acidozom treba upravljati s 1 do 2 mg/kg natrijevog hidrogenkarbonata.¹³

Ako je došlo do trovanja ingestijom, izbjegavati povraćanje, alkohol i peroralna mineralna ulja i razrjeđivanje, jer mogu povećati apsorpciju. Ispiranje želuca se obično ne preporučuje. Neophodna je trenutna primjena biljnog ulja (maslinovo, ricinusovo) i aktivnog ugljena kako bi se izbjeglo oštećenje crijeva.¹³

1.5. Otpadne vode s fenolom i metode uklanjanja

Osim što štetno djeluju na ljudsko zdravlje, fenolni spojevi, nakupljanjem u okolišu mogu također izazvati niz problema za sve sastavnice okoliša. Onečišćuju zrak, vodu i tlo na način da dovode do promjena kemijskih i bioloških svojstava, ciklusa hrane te mikrobiološke i enzimske aktivnosti u vodi i tlu.²

Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća postoji velika zabrinutost za prisutnost fenolnih spojeva u vodnom okolišu zbog njihovog pojavljivanja u površinskim i podzemnim vodama.¹⁷ Površinske i podzemne vode onečišćene fenolima su rezultat stalnog ispuštanja tih spojeva iz petrokemijske industrije te industrija lijekova, pesticida, boja, prerade ugljena, proizvodnje fenola i drugih. Osim toksičnih učinaka na žive organizme, čak i pri niskim koncentracijama, fenolni spojevi troše kisik u vodnim prijemnicima s malim koncentracijama kloriranih spojeva i time daju vodi okus i miris.¹⁸

Otpadne vode koje sadrže fenol i njegove spojeve ne smiju se ispustiti u okoliš bez prethodne obrade. Stoga je kakvoća obrađene industrijske otpadne vode u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije onečišćujućih tvari u vodama regulirana zakonskim propisima. Kako bi se voda mogla ispustiti u sustav javne odvodnje mora se zadovoljiti granična vrijednost koncentracije fenola od 10 mg/dm^3 , a za ispuštanje u površinske vode propisana je granična vrijednost od $0,1 \text{ mg/dm}^3$ prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.¹⁹

Mnogi fenolni spojevi mogu se učinkovito ukloniti konvencionalnim metodama kao što su ekstrakcija, membranske metode, kemijska oksidacija, elektrokemijska oksidacija, adsorpcija itd.⁷

S druge strane, neki napredni tretmani koriste manje kemijskih reagensa u usporedbi s konvencionalnim postupcima, ali zahtijevaju velike utroške energije. U napredne oksidacijske procese spadaju: Fenton proces, oksidacija s UV/H₂O₂, oksidacija vlažnim zrakom, oksidacija ozonom i drugi.⁷

Prikladna metoda uklanjanja fenola odabire se na temelju dostupnosti materijala, potrebne učinkovitosti odvajanja i svojstava fenolnog efluenta.²⁰

1.5.1. Ekstrakcija

Neka od organskih otapala koja se koriste u ekstrakciji fenolnih spojeva iz otpadnih voda su n-heksan, cikloheksan, benzeni, tolueni, kumen, acetatni ester i dr. Voda bogata fenolom ekstrahira se nekim od gore spomenutih otapala i na taj način se oslobodi većine fenola. Ovom metodom je moguće smanjiti koncentraciju fenola na 20-500 mg/L, ali je nužno daljnje uklanjanje nekom drugom metodom.²¹

1.5.2. Membranske metode

Membranske metode su pouzdane i ekonomski izvedive za odvajanje fenola i imaju brojne prednosti kao što su niska potrošnja energije, visokokvalitetni efluent, mala površina, i lako povećanje površine membrane dodavanjem membranskih modula. Visokotlačni membranski procesi koji se najčešće koriste su reverzna osmoza, nanofiltracija i pervaporacija.²²

Reverzna osmoza (RO) je membranski proces demineralizacije gdje otopina prolazi kroz gustu membranu koja zadržava soli i otopljene tvari niskih molekulskih masa. Nanofiltracija (NF) je proces kojim se pomoću membrane odvajaju molekule veličine 1-2 nm. U oba procesa separacija se postiže primjenom tlaka većeg od osmotskog na otopinu koja se tretira.^{22,23}

Glavna razlika ova dva procesa je u vrsti membrane i radnom tlaku procesa. Membrane za NF su kompozitne poliamidne membrane, a za RO su kompozitne ili asimetrične membrane najčešće dobivene od poliamida, poliester, aromatskih poliamida te celuloznih derivata. Membrane za NF imaju 2–5 puta veću permeabilnost u odnosu na membrane za RO tako da se upotrebljavaju pri nižim tlakovima. Vrijednosti tlaka kod NF iznose do 20 bara, a kod RO od 30 do 80 bara.²³

1.5.3. Pervaporacija

U novije vrijeme, pervaporacija je privukla pozornost kao alternativni način uklanjanja organskih tvari niske hlapljivosti iz otpadnih voda. Karakteristike pervaporacije uključuju minimalnu potrošnju energije, sekundarnu kontaminaciju, visoku učinkovitost i jednostavan rad. Pervaporacija je proces odvajanja, gdje se spojevi

odvajaju od otopine djelomičnim isparavanjem kroz neporoznu ili poroznu membranu. Dva koraka uključena u ovaj proces su permeacija i isparavanje. Općenito, voda i hlapljivi organski spojevi su lokalizirani na strani napajanja i propusnosti membrane, odnosno istodobno isparavanjem spoja permeata. Membrane kao polidimetilsiloksan (PDMS), uretanski polimeri i polieter-blok-amid (PEBA) membrane su korištene za uklanjanje fenola. Prethodna istraživanja su također pokazala da pervaporacija pomoću membrane PEBA može biti alternativni način za dobivanje fenola iz otpadnih voda koje sadrže fenol. Ova membrana pokazala je dobru selektivnost za fenol u usporedbi s PDMS i PDMS membranama ispunjenim zeolitima.^{22,24}

1.5.4. Kemijska oksidacija

Kemijska oksidacija je proces razaranja fenolnih spojeva. Proces zahtjeva malu potrošnju reagensa i energije, događa se u blagim uvjetima (temperatura i pH). Ozon, klor, klor dioksid, kloramin i permanganat najčešće su korišteni reagensi u oksidacijskoj obradi kontaminirane vode.⁷

1.5.5. Elektrokemijska oksidacija

Elektrokemijska oksidacija je metoda uklanjanja fenola koja ne zahtjeva dodavanje reagensa. Ova se metoda dijeli na izravnu i neizravnu oksidaciju. Izravno ili anodno uklanjanje događa se adsorpcijom kontaminanata na površini anode. Upotrebljavaju se različiti anodni materijali, a najviše istraženi su Pt, PbO₂, SnO₂, IrO₂ i dijamant s borom. Parametri poput gustoće struje, pH, vrsta anodnog materijala i elektrolita imaju značajan utjecaj na učinkovitost procesa.⁷

1.5.6. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi obuhvaćaju niz metoda koje imaju zajedničko svojstvo da formiraju slobodne hidroksilne radikale ($\cdot\text{OH}$) koji mogu mineralizirati većinu organskih spojeva, uključujući i fenole. Neke od metoda su Fenton proces, oksidacija s UV/H₂O₂, oksidacija vlažnim zrakom i ozonom, a različito su primjenjivi u širokom rasponu koncentracija fenolnih spojeva.²²

1.5.6.1. Fenton proces

Fenton reagens, smjesa H_2O_2 i Fe^{2+} pri niskim pH tvori slobodne hidroksilne radikale koji oksidiraju aromatske onečišćujuće tvari.²²

1.5.6.2. Oksidacija s UV/ H_2O_2

Oksidacija s UV/ H_2O_2 se vrši kroz dva koraka. U prvom koraku, UV zračenje lančanim reakcijama katalizira disocijaciju H_2O_2 u hidroksilni radikal. U drugom koraku, nastali radikali reagiraju s onečišćivalima u vodi.²⁵

1.5.6.3. Oksidacija vlažnim zrakom

Oksidacija vlažnim zrakom može se koristiti za obradu toksičnih organskih otpadnih voda, pri visokoj temperaturi i visokom tlaku ili kombinacijom visoke temperature, visokog tlaka i katalizatora. U ovom procesu oksidirajuće organske tvari se miješaju sa zrakom ili kisikom na temperaturama od 150 do 400°C i tlaku od 2 do 40 MPa. Koncentracija kisika u vodi mnogo je veća nego pri atmosferskom tlaku, a voda ostaje u tekućoj fazi. Oksidacijske reakcije razgrađuju fenolne spojeve u manje toksične krajnje produkte, poput karboksilnih kiselina, ugljikovog(IV) oksida ili drugih bezopasnih proizvoda male molekulske mase.²²

1.5.6.4. Oksidacija ozonom

Oksidacija ozonom (O_3) uključuje izravnu reakciju između molekularnog ozona i otopljenih spojeva ili daljnju transformaciju ozona u oksidanse poput hidroksilnih radikala ($\cdot\text{OH}$), hidroperoksilnih radikala ($\text{HO}_2\cdot$) i vrste kao što su $\text{O}_3\cdot$ i $\text{HO}_3\cdot$, koji zatim reagiraju s ciljanim spojevima.²²

1.5.7. Adsorpcija

Adsorpcija je ekonomski isplativ i važan fizikalno-kemijski proces za obradu otpadnih voda. Iskorištava sposobnost određenih krutih tvari (adsorbentata) da koncentriraju određenu tvar iz otopine (adsorbat) na njihovu površinu.²⁶

Adsorpcija se općenito opisuje izotermama gdje je količina adsorbata adsorbiranog na adsorbentu funkcija tlaka (ako je plin) ili koncentracije (ako je tekućina), pri konstantnoj temperaturi. Može se provesti u reaktoru s fluidiziranim slojem, reaktoru s fiksnim slojem, reaktoru s tankim slojem i drugima. Zahvaljujući jednostavnosti rada, to je jedna od najzastupljenijih tehnika obrade otpadnih voda za uklanjanje fenola i fenolnih spojeva.²⁴

1.5.7.1. Vrste adsorpcije

Ovisno o prirodi sila između adsorbenta i adsorbata, adsorpcija može biti: fizikalne (fizisorpcija) i kemijske (kemisorpcija) prirode.²⁷

U slučaju fizisorpcije, adsorbat se veže na površinu adsorbenta relativno slabim van der Waalsovima silama, dok kod kemisorpcije, uključuje razmjenu ili dijeljenje elektrona između adsorbata i površine adsorbenta što rezultira kemijskom reakcijom. Veza formirana između adsorbata i adsorbenta je kemijska veza i mnogo je jača nego kod fizisorpcije.²⁷

Najvažnija razlika između ove dvije vrste adsorpcije je veličina entalpije adsorpcije. Kod fizisorpcije, entalpija adsorpcije obično ne prelazi 10 do 20 kJ/mol, dok je pri kemisorpciji promjena entalpije općenito reda veličine 40 do 400 kJ/mol. Fizisorpcija je nespecifična i pojavljuje se između bilo kojeg adsorbat-adsorbent sustava, dok je kemisorpcija specifična. Druga važna razlika između fizisorpcije i kemisorpcije je debljina adsorbirane faze. Fizisorpcija stvara multimolekularni sloj, a kemisorpcija monomolekularni. Vrsta adsorpcije koja se odvija u danom adsorbat-adsorbent sustavu ovisi o prirodi adsorbata i adsorbenta, reaktivnosti površine, površini adsorbata, temperaturi i tlaku adsorpcije.²⁷

U početku je adsorpcija brza jer je cijela površina adsorbenta slobodna (nezasićena), ali se brzina adsorpcije nastavlja smanjivati kako površina adsorbenta biva zasićena molekulama adsorbata. Međutim, brzina desorpcije se povećava zato što desorpcija dolazi sa zasićene površine. S vremenom se brzina adsorpcije nastavlja

smanjivati, dok se brzina desorpcije nastavlja povećavati dok se ne postigne ravnoteža, gdje je brzina adsorpcije jednaka brzini desorpcije. U ovom trenutku adsorbent je u adsorpcijskoj ravnoteži s adsorbatom. To je dinamička ravnoteža jer je broj molekula koje prijanjaju na površinu jednak broju molekula koje se odbijaju od površine.²⁷

Adsorpcija fenola je ispitivana na različitim nekonvencionalnim adsorbentima kao što su prašina, prah aktivirane kokosove ljuske, kontrolirani izgorjeli drveni ugljen, leteći pepeo, treset, drvo, vlakna jute i dr. Međutim najučinkovitije uklanjanje fenola postiglo se primjenom aktivnog ugljena.²⁶

1.6. Aktivni ugljen

1.6.1. Svojstva aktivnog ugljena

Aktivni ugljen je izvrstan adsorbent zbog svoje velike površine, mikroporozne strukture i visokog stupnja površinske reaktivnosti. Koristi se za pročišćavanje, uklanjanje boja i mirisa iz otopina, dekloriranje, filtriranje i uklanjanje štetnih sastojaka iz plinova i tekućina, zbog čega pronalazi svoju primjenu u gotovo svim granama industrije, od industrije hrane, farmaceutske industrije, kemijske, naftne i automobilske industrije, kao i za pročišćavanje vode za piće te industrijskih i urbanističkih otpadnih voda.²⁷

Zbog brze industrijalizacije i sve veće primjene raznih kemikalija u svakom aspektu ljudskog života, za vrijeme i nakon Prvog svjetskog rata, javila se potreba za razvojem tehnologija s aktivnim ugljenom.²⁷

1.6.2. Proces dobivanja aktivnog ugljena

Svi ugljični materijali mogu se koristiti za dobivanje aktivnog ugljena, iako će svojstva konačnog proizvoda biti različita, ovisno o prirodi upotrijebljene sirovine, prirodi aktivirajućeg agensa i uvjetima u procesu dobivanja.²⁷

Priprema aktivnog ugljena sastoji se od dvije faze: karbonizacije i aktivacije.

U procesu karbonizacije, većina neugljičnih elemenata (kao što su kisik, vodik i dušik) se eliminiraju kao hlapljive plinovite vrste putem pirolize, razgradnjom početnog materijala. Preostali elementarni ugljikovi atomi sami se grupiraju u hrpe, pri čemu su

aromatske ploče nasumično umrežene. Ovi aromatski listovi su nepravilno raspoređeni, što ostavlja slobodne međuprostore. Ti međuprostori stvaraju pore koje su tijekom karbonizacije ispunjene katranskom tvari ili produktima raspadanja. Ova struktura pora u karboniziranoj čađi dalje se razvija i poboljšava tijekom procesa aktivacije.²⁷

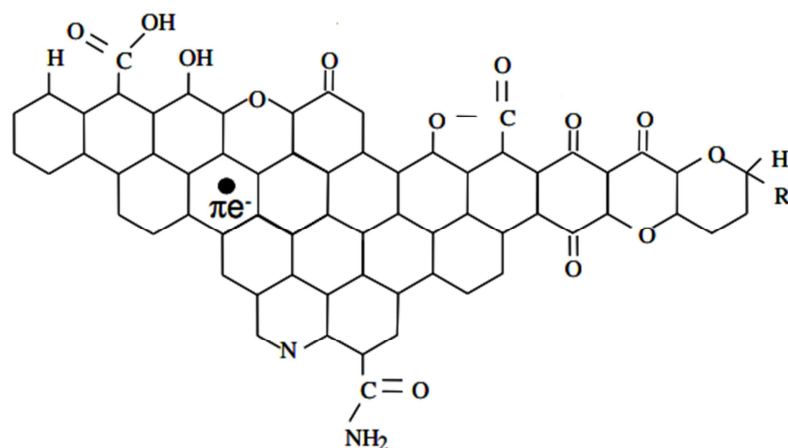
Proces aktivacije pretvara karboniziranu sirovinu u oblik koji sadrži najveći mogući broj slučajno raspoređenih pora različitih veličina i oblika, što dovodi do velikog povećanja površine proizvoda. Aktivacija se obično provodi u atmosferi zraka, CO₂ ili pare u temperaturnom rasponu od 800°C do 900°C. To rezultira oksidacijom nekih područja unutar ugljena, tako da nakon izgaranja dolazi do preferencijalnog nagrizanja. To rezultira razvojem velike unutarnje površine, koja u nekim slučajevima može doseći i do 2500 m²/g.²⁷

1.6.3. Struktura aktivnog ugljena

Uobičajeni elementarni sastav aktivnog ugljena je: 88% C, 0,5% H, 0,5% N, 1,0% S i 6-7% O. Udjel kisika je promjenjiv, a ovisi o vrsti materijala koji se aktivira i o uvjetima u procesu aktivacije.²⁷

Aktivni ugljen ima mikrokristaličnu strukturu koja se razlikuje od strukture grafita zbog međumolekulske udaljenosti koja kod grafita iznosi 0,335 nm, a kod aktivnog ugljena između 0,34 i 0,35 nm. Razlika u strukturi između grafita i aktivnog ugljena je i u orijentaciji pločastih nakupina atoma ugljika koje direktno utječu na kemizam površine ovih materijala, a time i na samu adsorpciju.²⁷

Aktivni ugljen sadrži strukturu sa slobodnim radikalima, odnosno strukturu s nesparenim elektronima. Ovi nespareni elektroni su stabilizirani i zaostali tijekom procesa karbonizacije, zbog pucanja veza na rubovima aromatskih ploča. Ti rubni atomi ugljika imaju nezasićene valencije i stoga mogu međusobno djelovati s heteroatomima kao što su kisik, vodik, dušik i sumpor, što dovodi do različitih vrsta površinskih skupina, kao što je prikazano na slici 1.6.²⁷



Slika 1.6. Različite vrste površinskih skupina na aktivnom ugljenu.²⁸

S obzirom na veličinu pora razlikuje se praškasti aktivni ugljen i granulirani aktivni ugljen.

Aktivni ugljen u prahu (Slika 1.7.) ima tipičnu veličinu čestica manju od $100 \cdot 10^{-6}$ m, a najčešće vrijednosti su oko $15-25 \cdot 10^{-6}$ m. Oko 50% ukupne proizvodnje aktiviranog ugljena je u praškastom obliku. Obično se koristi u primjenama gdje otopljena tvar sporo difundira u pore i tamo gdje bi bilo potrebno mnogo vremena da se postigne ravnoteža ako bi se upotrijebio granulirani oblik.²⁹

Koristi se za pročišćavanje industrijskih i komunalnih otpadnih voda, uklanjanje boje šećera, u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te za uklanjanje žive i dioksina iz struje dimnog plina.²⁹

Prednosti upotrebe praškastog aktivnog ugljena su niži troškovi i mogućnost mijenjanja količine ovisno o procesu. S druge strane, teško ga je regenerirati jer većina industrijskih procesa vodi do gubitka ugljena te je regeneracija ekonomski neisplativa.²⁹



Slika 1.7. Praškasti aktivni ugljen.³⁰

Granulirani aktivni ugljen (Slika 1.8.) ima prosječnu veličinu čestica između 1-5 mm. Koristi se za pročišćavanje voda (za poboljšavanje boje, okusa i mirisa, uklanjanje pesticida), za uklanjanje boja iz prehrambenih proizvoda, za uklanjanje aromatskih spojeva tijekom sanacije voda i zemljišta.²⁹

Prednost granuliranog aktivnog ugljena u odnosu na praškasti je niža cijena te činjenica da se može regenerirati ili reaktivirati i stoga ponovno upotrijebiti. Međutim, granulirani aktivni ugljen mora imati, uz odgovarajuću veličinu mikropora, i visoku prividnu gustoću, visoku tvrdoću i nizak indeks abrazije. Za ispunjenje ovih zahtjeva potrebno je puno istraživanja i razvoja.²⁹



Slika 1.8. Granulirani aktivni ugljen.³⁰

1.7. Kinetika adsorpcije fenola na aktivnom ugljenu šaržnim postupkom

Adsorpcija fenola iz vodene otopine na aktivnom ugljenu zbiva se kroz četiri koraka i prikazan je na slici 1.9.³¹

1. Prijenos iz mase otopine

Prijenos molekula fenola iz mase otopine do graničnog laminarnog filma tekućine koji okružuje adsorbent (aktivni ugljen).

2. Difuzija kroz laminarni film

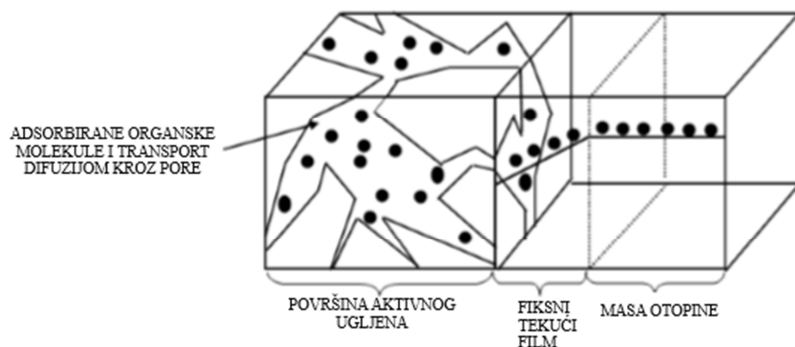
Difuzija molekula fenola kroz laminarni film do pora adsorbenta.

3. Difuzija kroz pore

Difuzija kroz makro i mikropore duž površine adsorbenta.

4. Adsorpcija

Adsorpcija fenola na dostupna mjesta u strukturi aktivnog ugljena.



Slika 1.9. Proces adsorpcije fenola na aktivnom ugljenu.³¹

Ukupna brzina procesa adsorpcije ovisit će o brzini najsporijeg stupnja procesa. Koji će proces biti najsporiji treba odrediti primjenom kinetičkih modela.

1.7.1. Kinetički difuzijski model

U literaturi se može pronaći više difuzijskih kinetičkih modela za opis prijenosa tvari, a najčešće primjenjivani su: Model difuzije kroz laminarni film i modeli difuzije kroz česticu.

Difuzija kroz laminarni film opisan je prvim Fickovim zakonom, a njegov linearni oblik dan je jednadžbom:³²

$$\ln(1 - F) = -k_{fd}t \quad (1-2)$$

gdje je:

$F = \frac{q_t}{q_e}$ - udjel maksimalno količine adsorbiranog fenola, -

k_{fd} - koeficijent difuzije kroz laminarni film, 1/min

t - vrijeme, min.

Iz grafičkog prikaza ovisnosti $\ln(1-F)$ vs. t iz nagiba pravca može se odrediti konstanta brzine difuzije kroz laminarni film. Primjenom ove jednadžbe na eksperimentalne rezultate može se utvrditi najsporiji stupanj u prijenosu tvari. Ako se

dobije linearna ovisnost i ako pravac prolazi kroz ishodište, to je potvrda da je difuzija kroz laminarni film najsporiji stupanj.

Za opis difuzije unutar čestice zeolita primjenjuje se drugi Fickov zakon nestacionarne difuzije kod kojeg koncentracija fenola ovisi o položaju i vremenu.

Weber-Morris-ov model omogućava jednostavnim grafičkim putem određivanje je li brzina difuzije kroz česticu najsporiji stupanj. Jednadžba modela dana je izrazom:

$$q_t = k_{WM} t^{\frac{1}{2}} + I \quad (1-3)$$

gdje je:

k_{WM} - Weber-Morris-ova konstanta brzine difuzije kroz česticu, $\text{mg}/(\text{g min})^{1/2}$

I - odsječak na osi y proporcionalan debljini laminarnog sloja, mg/g .

Iz ovisnosti q_t vs. $t^{1/2}$ može se odrediti relativni značaj dva mehanizma prijenosa tvari, difuzije kroz česticu i difuzije kroz laminarni film. Ako je $I = 0$, pravac prolazi kroz ishodište i difuzija kroz česticu je limitirajući stupanj, a ako je $I > 0$, pravac ne prolazi kroz ishodište i difuzija kroz laminarni film i difuzija kroz česticu su limitirajući stupnjevi procesa.

Prema Apiratikul-u i suradnicima brojčani iznos odsječka I ne može biti dovoljan kriterij za utvrđivanje difuzije kroz laminarni film kao najsporijeg stupnja, te su za bolje razumijevanje doprinosa difuzije kroz laminarni film odnosno difuzije kroz česticu u cijelom difuzijskom procesu predložili izraz:

$$RC = \frac{I}{q_e} \cdot 100 \quad (1-4)$$

gdje je:

RC - relativni koeficijent, %.

Veće vrijednosti RC ukazuju da je veći doprinos difuzije kroz laminarni film, dok male vrijednosti RC ukazuju da je veći doprinos difuzije kroz česticu.

1.7.2. Kinetički reakcijski modeli

Među reakcijskim kinetičkim modelima najčešće se primjenjuje model pseudo prvog reda i pseudo drugog reda.

Kinetički model pseudo prvog reda koristi se za opisivanje brzine adsorpcije na temelju kapaciteta. Ovaj model se primjenjuje kada je brzina zauzimanja aktivnih mjesta proporcionalna broju slobodnih mjesta uz vezivanje metalnog iona na jedno aktivno mjesto. Linearni oblik jednadžbe modela pseudo prvog reda prikazuje se jednadžbom:

$$\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2,303} t \quad (1-5)$$

gdje je:

k_1 - konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda, 1/min.

Prikazom ovisnosti $\log(1 - q_t/q_e)$ vs. t iz nagiba pravca može se odrediti vrijednost k_1 .

Model pseudo drugog reda pretpostavlja da se vezivanje fenola odvija na dva aktivna mjesta. Linearni oblik jednadžbe modela pseudo drugog reda prikazuje se jednadžbom:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q} t \quad (1-6)$$

gdje je:

q - ukupna količina fenola na aktivnom ugljenu izračunata iz modela, mmol/g

k_2 - konstanta brzine reakcije pseudo drugog reda, g/(mmol min).

Iz linearne ovisnosti $\frac{t}{q_t}$ vs. t ako se dobije jednadžba pravca, iz odsječka i nagiba

pravca mogu se odrediti vrijednosti q i k_2 :

$$q = \frac{1}{\text{nagib}} \quad (1-7)$$

$$k_2 = \frac{(\text{nagib})^2}{\text{odsječak}} \quad (1-8)$$

1.8. Ravnoteža adsorpcije na aktivnom ugljenu šaržnim postupkom

Budući da se u ovom diplomskom radu planira optimizirati vezivanje fenola na aktivnom ugljenu, odabran je šaržni postupak. U šaržnom postupku aktivni ugljen se miješa s otopinom fenola u zatvorenom reaktoru do uspostave ravnoteže. Što je početna koncentracija fenola u otopini veća, veća je pokretačka sila procesa koja se s vremenom smanjuje. Stoga je šaržni postupak efikasan za uklanjanje visokih koncentracija fenola.³²

1.8.1. Adsorpcijske izoterme

Budući da količina adsorbirane tvari u ravnoteži za određeni sustav adsorbata ovisi o koncentraciji adsorbata i temperaturi, adsorpcijska ravnoteža može se predstaviti kao izoterma adsorpcije pri konstantnoj temperaturi.

Adsorpcijska izoterma dobije se provođenjem eksperimenta, miješanjem određene količine adsorbata u konstantnom volumenu otopine i različitih količina adsorbenta ili miješanjem određene količine adsorbenta u konstantnom volumenu otopine različitih početnih koncentracija. Na kraju ispitivanja mjeri se količina adsorbata koji ostaje u otopini. Koncentracija adsorbenta nakon ravnoteže ili u vremenu t , kao i učinkovitost adsorpcije izračunava se koristeći sljedeće jednadžbe:

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V}{1000 \cdot m} \quad (1-9)$$

$$q_t = (c_o - c_t) \cdot \frac{V}{1000 \cdot m} \quad (1-10)$$

$$\alpha_e = \frac{c_o - c_e}{c_o} \cdot 100 \quad (1-11)$$

gdje je:

q_e - ravnotežna količina fenola na aktivnom ugljenu, mg/g

q_t - količina fenola na aktivnom ugljenu u vremenu t , mg/g

c_o - početna koncentracija fenola, mg/L

c_e - ravnotežna koncentracija fenola, mg/L

c_t - koncentracija fenola u vremenu t , mg/L

V - volumen otopine, L

m - masa aktivnog ugljena, g

α_e – učinkovitost adsorpcije, %.

U cilju optimizacije adsorpcije fenola na aktivnom ugljenu, važno je utvrditi najprikladniju korelaciju među ravnotežnim rezultatima. U tu svrhu prilično uspješno se primjenjuju različite adsorpcijske izoterme poput Langmuirove i Freundlichove.

Langmuirova izoterma razvijena je s pretpostavkom da je na površini adsorbenta dostupan fiksni broj nezasićenih mjesta, koja imaju jednaku energiju, a ravnoteža se postiže kada je brzina adsorpcije molekula na površini jednaka brzini desorpcije molekula s površine. Brzina kojom dolazi do adsorpcije proporcionalna je pokretačkoj sili, a to je razlika između količine adsorbirane tvari u određenoj koncentraciji i količine tvari koja se može adsorbirati u toj koncentraciji. Pri ravnotežnoj koncentraciji ta je razlika jednaka nuli.³¹

Langmuirova jednadžba ima sljedeći oblik:

$$q_e = \frac{q K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (1-12)$$

gdje je:

q_e - ravnotežna količina fenola na aktivnom ugljenu određena eksperimentom,

mg/g

q - ukupna količina fenola na aktivnom ugljenu izračunata iz modela, mg/g

c_e - ravnotežna koncentracija fenola u otopini, mg/L

K_L - Langmuirova konstanta koja ovisi o vrsti adsorbata, L/mg.

Langmuirova izoterma je pružila dobru osnovu za izvođenje drugih, složenijih modela. Pretpostavke da su mjesta adsorpcije na krutim površinama energetski homogena i da nema lateralnih interakcija između adsorbiranih molekula slabe su točke ovog modela.

Linearni oblik Langmuirove izoterme, odnosno Lineweaver-Burk ima sljedeći oblik:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q c_e} + \frac{1}{q} \quad (1-13)$$

Freundlichova izoterma je ograničavajući oblik Langmuirove izoterme i primjenjiva je samo u srednjim rasponima tlaka pare. Jednadžba je od veće važnosti za kemisorpciju, iako su neki fizički podaci o adsorpciji također pronađeni u skladu s ovom jednadžbom.²⁷

Freundlichova jednadžba prikazuje ovisnost količine adsorbirane tvari o koncentraciji otopine pri konstantnoj temperaturi i ima sljedeći nelinearni oblik:

$$q_e = K_F (c_e)^{1/n_F} \quad (1-14)$$

gdje su:

K_F – Freundlichova konstanta, L/g

n – parametar Freundlichove izoterme, -.

Logaritmiranjem jednadžbe (1-6) dobiva se linearni oblik Freundlich-ove izoterme:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log c_e \quad (1-15)$$

Konstanta n_F , poznata je i kao faktor heterogenosti. Njena vrijednost ukazuje na intenzitet adsorpcije i/ili na heterogenost površine. Ako je $n_F = 1$ to ukazuje da je ovisnost q_e vs. c_e linearna, za $n_F < 1$ radi se o kemisorpciji, a za $n_F > 1$ o fizikalnoj adsorpciji.³²

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Karakteristike aktivnog ugljena

Korišten je uzorak aktivnog ugljena, Gram mol, veličine čestica 2 – 4 mm.

2.1.1. Određivanje točke nultog naboja aktivnog ugljena

Određivanje točke nultog naboja (pH_{pzc}) aktivnog ugljena provedeno je šaržnim postupkom u vodenim otopinama KNO_3 , koncentracija 0,001 - 0,1 mol/L, kao pozadinskog elektrolita. Početna pH vrijednost svake otopine namještena je dodatkom 0,1 mol/L KOH ili 0,1 mol/L HNO_3 .

Izvedba eksperimenta. 0,1000 g aktivnog ugljena miješan je s 50 mL otopine KNO_3 različitih početnih koncentracija i pH vrijednosti ($pH = 2-12$) pri sobnoj temperaturi i uz brzinu vrtnje 200 min^{-1} na laboratorijskoj tresilici. Nakon 24 sata, suspenzije su filtrirane, a u filtratima su određene pH vrijednosti.

2.2. Priprema otopina fenola

Pripremljene su otopine fenola masene koncentracije 1 i 2 g/L, vaganjem mase od 1,000 i 2,000 g fenola te otapanjem u 1 L destilirane vode. Iz ovih otopina, razrjeđivanjem su pripremljene otopina fenola nižih koncentracija.

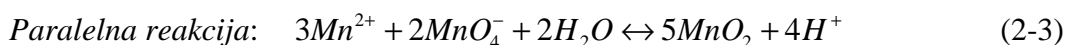
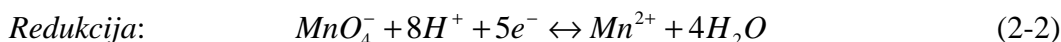
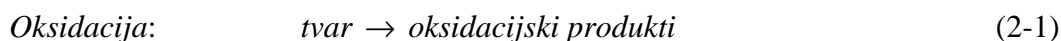
2.2.1. Određivanje koncentracije fenola

Koncentracija fenola određena je indirektno, preko kemijske potrošnje kisika permanganatnom metodom. Kemijska potrošnja kisika predstavlja masenu koncentraciju kisika ekvivalentnu količini kalijevog permanganata koju potroši tvar podložna oksidaciji s jakim oksidacijskim sredstvom.

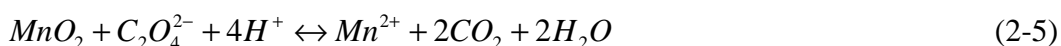
2.2.1.1. Određivanje kemijske potrošnje kisika permanganatnom metodom

Oksidacija tvari s oksidansom, $KMnO_4$ provodi se u sulfatno kiselom mediju, pri 100°C uz $AgNO_3$ kao katalizator i za uklanjanje interferencija klorida. Budući da se količina tvari podložnih oksidaciji određuje metodom retitracije, nakon provedene oksidacije dodaje se poznati suvišak oksalne kiseline, $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$, a neizreagirani dio $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ titrira s $KMnO_4$. Proces se može prikazati sljedećim jednadžbama:

Oksidacija tvari s KMnO_4 uz njegovu redukciju do Mn^{2+}



Dodatak $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ u suvišku:



Retitracija neizreagirane $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ s KMnO_4



Postupak određivanja: U Erlenmayerovu tikvicu od 300 mL odmjeri se određeni volumen uzorka (ovisno o koncentraciji fenola u uzorku), doda 5 mL razrijeđene sulfatne kiseline (1:3) i nekoliko staklenih kuglica s ciljem ujednačenog vrenja. Tikvica se poklopi stakalcem i zagrijava do vrenja. Zatim se doda 5 mL otopine kalijevog permanganata koncentracije, $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/L}$ i nastavi sa zagrijavanjem do vrenja (oko 10 minuta). Odmah nakon prekida zagrijavanja, u vruću otopinu se doda 10 mL oksalne kiseline koncentracije, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}) = 0,05 \text{ mol/L}$ u suvišku. Višak neizreagirane otopine $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ titrira se s otopinom KMnO_4 , $c = 0,02 \text{ mol/L}$ do pojave slabo ružičaste boje koja je postojana 30 sekundi. Na isti način se napravi slijepa proba. Rezultat se izražava u $\text{mg O}_2/\text{L}$, a određuje se prema jednadžbi:

$$\text{KPK, mg O}_2/\text{L} = \frac{(a - b) \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot f_{\text{KMnO}_4} \cdot \frac{5}{4} M(\text{O}_2) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}} \quad (2-7)$$

gdje je:

KPK - kemijska potrošnja kisika, mg O₂/L

a - volumen KMnO₄ utrošen za titraciju uzorka, mL

b - volumen KMnO₄ utrošen za titraciju slijepe probe, mL

c_{KMnO_4} - množinska koncentracija KMnO₄, mol/L

f_{KMnO_4} - faktor otopine KMnO₄, -

V_{uzorka} - volumen uzorka, mL

R - razrjeđenje

M - molarna masa kisika, 32 g/mol.

Kemijskom potrošnjom kisika (KPK) određuju se organske tvari koje se mogu oksidirati jakim oksidansom, kalijevim permanganatom. Budući da u ispitivanom uzorku nema interferencija vrijednost KPK se može direktno dovesti u vezu s koncentracijom fenola preko baždarnog dijagrama. Baždarni dijagram predstavlja ovisnost koncentracije fenola o kemijskoj potrošnji kisika.

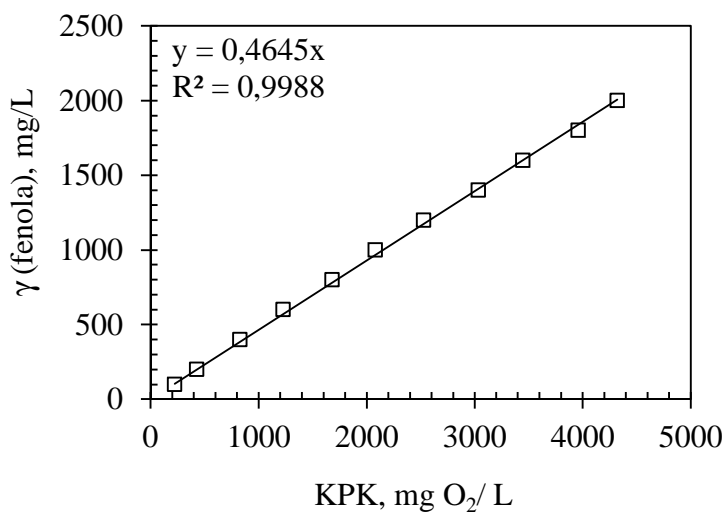
Izrada baždarnog pravca

Za pripremu baždarnog pravca pripreme se otopine fenola poznate koncentracije u rasponu od 100 – 2000 mg/L razrjeđivanjem otopine fenola koncentracije 2 g/L. Svakoj otopini odredi se KPK vrijednost prema prethodno opisanoj proceduri. Iz poznatih vrijednosti masenih koncentracija fenola (ordinata) i izmjerenih KPK vrijednosti (apscisa) konstruira se baždarni pravac.

Eksperimentalni podaci se lineariziraju metodom najmanjih kvadrata, a dobivena jednadžba pravca se koristi za preračun izmjerene vrijednosti kemijske potrošnje kisika u masenu koncentraciju fenola u otopini. Eksperimentalni rezultati su prikazani u tablici 2.1. i na slici 2.1.

Tablica 2.1. Rezultati određivanja KPK vrijednosti otopina fenola za izradu baždarnog pravca

Pripremljena koncentracija fenola, mg/L	Titracija				KPK mg O ₂ /L
	Razrijeđenje	V _{uzorka} , mL	V(KMnO ₄) _{sr} , mL		
			Slijepa proba	Uzorak	
100	1	5	5,50	6,90	224
200	1	5	5,50	8,17	427
400	1	2	5,50	7,57	827
600	1	1	5,50	7,03	1227
800	1	1	5,50	7,60	1680
1000	1	1	5,50	8,10	2080
1200	6	5	5,50	8,13	2528
1400	3,50	2	5,50	7,67	3033
1600	2,66	1	5,50	7,12	3447
1800	2,25	1	5,50	7,70	3960
2000	2,00	1	5,50	8,20	4320



Slika 2.1. Baždarni dijagram za određivanje koncentracije fenola.

Koncentracija fenola izračuna se iz jednadžbe pravca:

$$y = 0,4645 x \quad (2-8)$$

gdje je:

y - izračunata vrijednost masene koncentracije fenola, mg/L za poznatu vrijednost

x (KPK)

x - kemijska potrošnja kisika (mg O₂/L).

Baždarni pravac dobiven metodom linearne regresijske analize je linearan u ispitivanom koncentracijskom području s visokim faktorom korelacije, $R^2 = 0,9988$.

2.3. Ispitivanje utjecaja eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost vezivanja fenola na aktivnom ugljenu

2.3.1. Utjecaj pH

Vezivanje fenola ispitano je šaržnim postupkom. Pripremljena vodena otopina fenola, masene koncentracije, $\gamma_0 = 990,933$ mg/L podijeljena je u dvanaest jednakih dijelova, a u svakoj je namješten početni pH u rasponu od pH = 2 - 12 dodatkom 0,1 mol/L HNO₃ ili 0,1 mol/L KOH. Masa od 1,0000 g aktivnog ugljena miješana je sa 100 mL pripremljene vodene otopine fenola tijekom 24 h na laboratorijskoj tresilici uz brzinu vrtnje od 230-250 min⁻¹ pri 25°C. Nakon uravnoteženja suspenzije su filtrirane, a u filtratima je određena ostatna koncentracija fenola i pH vrijednost.

2.3.2. Utjecaj S/L omjera

Vezivanje fenola ispitano je šaržnim postupkom pri različitim omjerima aktivni ugljen/vodena otopina fenola, S/L (engl. *solid/liquid*). Odvagane mase aktivnog ugljena od 0,2065 do 2,1996 g (S/L = 2 - 22 g/L) miješane su sa 100 mL pripremljene vodene otopine fenola masene koncentracije, $\gamma_0 = 990,933$ mg/L tijekom 24 h na laboratorijskoj tresilici uz brzinu vrtnje od 230-250 min⁻¹ pri 25°C. Nakon uravnoteženja suspenzije su filtrirane, a u filtratima je određena ostatna koncentracija fenola i pH vrijednost.

2.3.3. Utjecaj vremena kontakta – kinetika

Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na vezivanje fenola iz vodene otopine početne masene koncentracije, $\gamma_0 = 947,58 \text{ mg/L}$ provedeno je šaržnim postupkom. U staklenu čašu od 5 L stavljeno je 38,0083 g aktivnog ugljena i 3,8 L vodene otopine fenola te miješano laboratorijskom miješalicom pri brzini vrtnje od 500-550 min^{-1} i pri 25°C. U odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-1440 minuta uzorkuje se do 5 mL suspenzije, filtrira, a u svim filtratima određena je ostatna koncentracija fenola i pH vrijednost. Ukupan volumen svih uzorkovanih suspenzija iznosio je manje od 6-7% od ukupnog volumena suspenzije.

2.3.4. Utjecaj početne koncentracije

Vezivanje fenola iz vodenih otopina različitih početnih koncentracija na aktivnom ugljenu provedeno je šaržnim postupkom u vremenu od 24 h sati pri sobnoj temperaturi i uz brzinu vrtnje od 230-250 min^{-1} . Mase od 1,0000 g aktivnog ugljena miješane su sa 100 mL vodene otopine fenola, početnih koncentracija u rasponu od 104,05 do 2006,64 mg/L. Nakon uravnoteženja, suspenzije su filtrirane, a u filtratu su određene ostatne koncentracije fenola i pH vrijednost.

3. REZULTATI

3.1. Rezultati ispitivanja fizikalnih karakteristika aktivnog ugljena

Rezultati određivanja točke nultog naboja aktivnog ugljena prikazani su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Rezultati određivanja točke nultog naboja aktivnog ugljena.

c(KNO ₃) = 0,1 mol/L		c(KNO ₃) = 0,01 mol/L		c(KNO ₃) = 0,001 mol/L	
pH _o	pH _e	pH _o	pH _e	pH _o	pH _e
2,02	2,21	2,06	2,09	2,08	2,25
3,07	4,78	3,04	5,13	3,04	4,94
4,00	9,78	3,98	9,84	4,10	9,79
6,15	10,21	6,08	10,24	6,06	9,96
8,00	10,19	8,02	10,30	8,16	10,15
10,01	10,33	10,05	10,33	10,04	10,22
12,00	11,86	12,08	12,08	12,09	12,01

3.2. Rezultati ispitivanja eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost vezivanja fenola na aktivnom ugljenu

3.2.1. Rezultati utjecaja pH

Rezultati određivanja početne vrijednosti KPK otopina fenola:

$$a = 7,97 \text{ mL}$$

$$b = 5,3 \text{ mL}$$

$$c_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \text{ mol/L}$$

$$f_{\text{KMnO}_4} = 1,0000$$

$$V_{\text{uzorka}} = 1 \text{ mL}$$

$$R = 1$$

$$M = 32 \text{ g/mol.}$$

$$\text{KPK, mg O}_2/\text{L} = \frac{(7,97 - 5,3) \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mol/L} \cdot 1,0000 \cdot \frac{5}{4} \cdot 32 \cdot 1 \cdot 1000 \text{ mg O}_2/\text{mol}}{1 \text{ mL}}$$

$$\text{KPK} = 2133,33 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Na temelju baždarnog pravca te jednadžbe (2-8) preračunata je vrijednost KPK u koncentraciju i iznosi 990,933 mg/L.

Rezultati utjecaja pH vrijednosti vodenih otopina fenola na vezivanje fenola na aktivnom ugljenu prikazani su u tablicama 3.2.i 3.3.

Tablica 3.2. Rezultati ispitivanja utjecaja početne pH vrijednosti otopine na vezivanje fenola na aktivnom ugljenu.

pH _o	m _{akt. ugljena,} g	pH _e	Titracija		
			V _{uzorka,} mL	V(KMnO ₄), mL	
				Slijepa proba	Uzorak
2,12	1,0050	2,78	5	5,30	9,03
3,08	1,0076	7,40	5	5,30	8,53
4,03	1,0029	9,20	5	5,30	8,47
5,01	1,0014	9,15	5	5,30	8,13
5,71	1,0072	9,23	5	5,30	8,20
6,13	1,0037	9,08	5	5,30	8,20
7,09	1,0070	9,34	5	5,30	8,17
8,02	1,0052	9,43	5	5,30	8,13
9,10	1,0096	10,07	5	5,30	8,23
10,08	1,0074	11,21	1	5,30	6,30
11,23	1,0042	11,71	1	5,30	6,87
12,01	1,0083	12,19	1	5,30	6,97

Tablica 3.3. Izračunate vrijednosti KPK_e , q_e , γ_e i α , nakon vezivanja fenola iz vodenih otopina fenola različitih početnih pH vrijednosti na aktivnom ugljenu.

pH ₀	KPK _e mg O ₂ /L	q _e mg O ₂ /g	γ _e mg/g	q _e mg/g	α, %
2,12	597,33	152,84	277,46	70,99	72,00
3,08	517,33	160,38	240,30	74,50	75,75
4,03	506,67	162,20	235,35	75,34	76,25
5,01	453,33	167,76	210,57	77,93	78,75
5,71	464,00	165,74	215,53	76,99	78,25
6,13	464,00	166,32	215,53	77,26	78,25
7,09	458,67	166,30	213,05	77,25	78,50
8,02	453,33	167,13	210,57	77,63	78,75
9,10	469,33	164,82	218,01	76,56	78,00
10,08	800,00	132,35	371,60	61,48	62,50
11,23	1253,33	87,63	582,17	40,71	41,25
12,01	1333,33	79,34	619,33	36,84	37,50

3.2.2. Rezultati utjecaja S/L omjera

Rezultati određivanja početne vrijednosti KPK otopina fenola početne pH = 5,78:

$$a = 9,57 \text{ mL}$$

$$b = 6,9 \text{ mL}$$

$$c_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \text{ mol/L}$$

$$f_{\text{KMnO}_4} = 1,0000$$

$$V_{\text{uzorka}} = 1 \text{ mL}$$

$$R = 1$$

$$M = 32 \text{ g/mol.}$$

$$\text{KPK, mgO}_2/\text{L} = \frac{(9,57 - 6,9) \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mol/L} \cdot 1,0000 \cdot \frac{5}{4} \cdot 32 \cdot 1 \cdot 1000 \text{ mg O}_2/\text{mol}}{1 \text{ mL}}$$

$$\text{KPK} = 2133,33 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Na temelju baždarnog pravca te jednadžbe (2-8) preračunata je vrijednost KPK u koncentraciju i iznosi 990,933 mg/L.

Rezultati utjecaja S/L omjera na vezivanje fenola na aktivnom ugljenu prikazani su u tablicama 3.4 i 3.5.

Tablica 3.4. Rezultati ispitivanja utjecaja S/L omjera na vezivanje fenola na aktivnom ugljenu.

S/L, g/L	m _{akt. ugljena} , g	pH _e	Titracija		
			V _{uzorka} , mL	V(KMnO ₄), mL	
				Slijepa proba	Uzorak
2	0,2065	7,91	1	6,90	8,97
4	0,4077	8,45	2	6,90	9,73
6	0,6079	8,95	3	6,90	9,60
8	0,7990	8,89	4	6,90	9,40
10	1,0057	9,18	5	6,90	8,97
12	1,2084	9,24	5	6,90	8,40
14	1,3998	9,73	5	6,90	8,07
16	1,6076	9,94	5	6,90	7,83
18	1,8032	9,65	5	6,90	7,53
20	2,0017	9,89	5	6,90	7,20
22	2,1996	10,08	5	6,90	7,20

Tablica 3.5. Izračunate vrijednosti KPK_e, q_e, γ_e i α, nakon vezivanja fenola iz vodenih otopina fenola različitih S/L omjera.

S/L, g/L	KPK _e mg O ₂ /L	q _e mg O ₂ /g	γ _e mg/g	q _e mg/g	α, %
2	1653,33	232,444	767,973	107,971	22,50
4	1133,33	245,278	526,433	113,932	46,87
6	720,00	232,494	334,440	107,994	66,25
8	500,00	204,422	232,250	94,954	76,56
10	330,67	179,245	153,595	83,259	84,50
12	240,00	156,681	111,480	72,778	88,75
14	186,67	139,067	86,707	64,597	91,25
16	149,33	123,414	69,365	57,326	93,00
18	101,33	112,688	47,069	52,344	95,25
20	48,00	104,178	22,296	48,391	97,75
22	48,00	94,805	22,296	44,037	97,75

3.2.3. Rezultati utjecaja vremena kontakta – kinetika

Rezultati određivanja početne vrijednosti KPK otopina fenola početne pH= 5,78:

$$a = 8,05 \text{ mL}$$

$$b = 5,5 \text{ mL}$$

$$c_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \text{ mol/L}$$

$$f_{\text{KMnO}_4} = 1,0000$$

$$V_{\text{uzorka}} = 1 \text{ mL}$$

$$R = 1$$

$$M = 32 \text{ g/mol.}$$

$$\text{KPK, mgO}_2/\text{L} = \frac{(8,05 - 5,5) \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mol/L} \cdot 1,0000 \cdot \frac{5}{4} \cdot 32 \cdot 1 \cdot 1000 \text{ mg O}_2/\text{mol}}{1 \text{ mL}}$$

$$\text{KPK} = 2040 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Na temelju baždarnog pravca te jednadžbe (2-8) preračunata je vrijednost KPK u koncentraciju i iznosi 947,58 mg/L.

Rezultati utjecaja vremena kontakta na vezivanje fenola na aktivnom ugljenu prikazani su u tablicama 3.6. i 3.7.

Tablica 3.6. Rezultati vremenskog praćenja vezivanja fenola na aktivnom ugljenu.

t, min	pH	Titracija		
		V _{uzorka} , mL	V(KMnO ₄), mL	
			Slijepa proba	Uzorak
0	5,78	1	5,50	8,05
5	6,84	1	5,50	7,55
10	7,22	1	5,50	7,40
15	7,35	1	5,50	7,25
20	7,54	1	5,50	7,20
30	7,80	2	5,50	8,70
40	7,82	2	5,50	8,40
50	7,93	2	5,50	8,15
60	8,04	3	5,50	9,25
80	8,26	4	5,50	9,80
100	8,42	4	5,50	9,30
120	8,52	4	5,50	8,90
180	8,61	4	5,50	8,35
240	8,69	4	5,50	8,10
300	8,89	5	5,50	8,70
1440	8,90	5	5,50	8,70

Tablica 3.7. Izračunate vrijednosti KPK_e , q_e , γ_e i α , nakon vremenskog praćenja vezivanja fenola na aktivnom ugljenu.

t, min	KPK_e mg O ₂ /L	q_e mg O ₂ /g	γ mg/g	q_e mg/g	α , %
0	2040	0,00	947,58	0,00	0,00
5	1640	39,99	761,78	18,58	19,61
10	1520	51,99	706,04	24,15	25,49
15	1400	63,99	650,30	29,72	31,37
20	1360	67,99	631,72	31,58	33,33
30	1280	75,98	594,56	35,29	37,25
40	1160	87,98	538,82	40,87	43,14
50	1060	97,98	492,37	45,51	48,04
60	1000	103,98	464,50	48,30	50,98
80	860	117,97	399,47	54,80	57,84
100	760	127,97	353,02	59,44	62,75
120	680	135,97	315,86	63,16	66,67
180	570	146,97	264,77	68,27	72,06
240	520	151,97	241,54	70,59	74,51
300	512	152,77	237,82	70,96	74,90
1440	512	152,77	237,82	70,96	74,90

3.2.4. Rezultati utjecaja početne koncentracije fenola

Rezultati utjecaja početne koncentracije otopina fenola na vezivanje fenola na aktivnom ugljenu prikazani su u tablicama od 3.8. do 3.10.

Tablica 3.8. Rezultati određivanja početne koncentracije fenola prije adsorpcije.

Broj uzorka	pH ₀	m _{akt. ugljena} , g	Titracija			
			Razrjeđenje	V _{uzorka} , mL	V(KMnO ₄), mL	
					Slijepa proba	Uzorak
1	5,97	1,0023	1	5	5,50	6,90
2	5,49	1,0003	1	5	5,50	8,17
3	6,67	1,0084	1	2	5,50	7,57
4	5,86	1,0088	1	1	5,50	7,03
5	6,37	1,0088	1	1	5,50	7,60
6	6,73	1,0059	1	1	5,50	8,10
7	6,65	1,0037	6	5	5,50	8,13
8	6,44	1,0007	3,50	2	5,50	7,67
9	6,33	1,0092	2,66	1	5,50	7,12
10	6,69	1,0035	2,25	1	5,50	7,70
11	6,50	1,0085	2	1	5,50	8,20

Tablica 3.9. Rezultati određivanja ravnotežnih koncentracija fenola nakon adsorpcije.

Broj uzorka	Pripremljena koncentracija fenola, g/L	pH _e	m _{akt. ugljena} , g	Titracija		
				V _{uzorka} , mL	V(KMnO ₄), mL	
					Slijepa proba	Uzorak
1	100	6,92	1,0023	10*	5,00	5,20
2	200	6,47	1,0003	10*	5,00	8,07
3	400	6,27	1,0084	5	5,50	5,73
4	600	5,81	1,0088	5	5,50	6,10
5	800	7,70	1,0088	5	5,50	6,60
6	1000	5,95	1,0059	5	5,50	7,20
7	1200	6,13	1,0037	5	5,50	7,90
8	1400	5,75	1,0007	5	5,50	8,90
9	1600	8,68	1,0092	4	5,50	9,37
10	1800	5,89	1,0035	2	5,50	8,60
11	2000	8,88	1,0085	1	5,50	7,46

* titracija je provedena s otopinom KMnO₄, γ = 0,002 mol/L

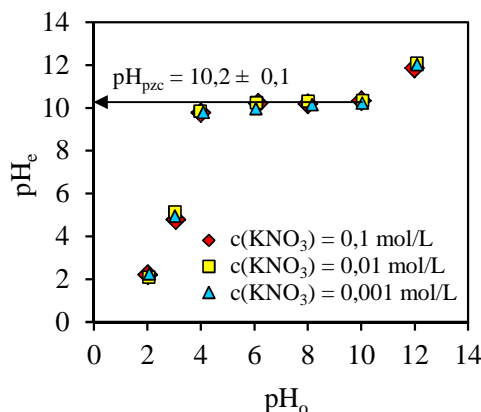
Tablica 3.10. Izračunate vrijednosti KPK_e, q_e, γ_e i α, nakon ispitivanja utjecaja početne koncentracije fenola vezivanje fenola na aktivnom ugljenu.

Broj uzorka	KPK _o mg O ₂ /L	KPK _e mg O ₂ /L	q _e mg O ₂ /g	γ _o mg/L	γ _e mg/L	q _e mg/g	α, %
1	224	1,6	22,19	104,05	0,74	10,31	99,29
2	427	25	40,20	198,19	11,40	18,67	94,25
3	827	37	78,28	383,99	17,34	36,36	95,48
4	1227	96	112,08	569,79	44,59	52,06	92,17
5	1680	176	149,09	780,36	81,75	69,25	89,52
6	2080	272	179,74	966,16	126,34	83,49	86,92
7	2528	384	213,61	1174,26	178,37	99,22	84,81
8	3033	544	248,77	1408,98	252,69	115,55	82,07
9	3447	773	264,97	1601,30	359,21	123,08	77,57
10	3960	1240	271,05	1839,42	575,98	125,90	68,69
11	4320	1568	272,88	2006,64	728,34	126,75	63,70

4. RASPRAVA

4.1. Analiza rezultata određivanja točke nultog naboja aktivnog ugljena

Točka nultoga naboja ili izoelektrična točka (pH_{pzc}) definirana je kao pH vrijednost pri kojoj je naboj površine adsorbenta jednak nuli. Poznavanje vrijednosti pH_{pzc} od značaja je za razumijevanje mehanizma vezivanja fenola na aktivnom ugljenu. Stoga je pH_{pzc} aktivnog ugljena određena iz platoa krivulja ovisnosti pH_e vs. pH_o otopina elektrolita različite ionske jakosti. Rezultati su prikazani na slici 4.1.



Slika 4.1. Ovisnost pH_e vs. pH_o pri različitim koncentracijama otopina elektrolita za aktivni ugljen.

Vrijednost pH_e se povećava do uspostave platoa, odnosno do postizanja pH_{pzc} koji iznosi $10,2 \pm 0,1$. Vrijednost pH_{pzc} je neovisna o ionskoj jakosti elektrolitne otopine, a porast

pH_e za $\text{pH}_o=2-10$ posljedica je negativnog naboja površine aktivnog ugljena koja se neutralizira H^+ ionima.

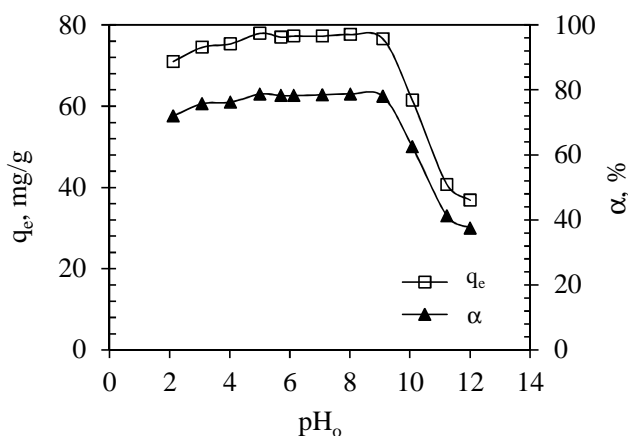
U kiselom mediju, ispod pH_{pzc} površina aktivnog ugljena je pozitivno nabijena ($\text{pH}_o=2-4$), za $\text{pH}_o=4-10$, površina aktivnog ugljena je neutralna, a pri $\text{pH}_o>10$, površina aktivnog ugljena je negativno nabijena.

Poznavanje vrijednosti pH_{pzc} je iznimno važno da se unaprijed može predvidjeti eventualno optimalno pH područje za vezivanje fenola na aktivnom ugljenu, budući da fenol ionizira prema reakciji (1-1) i u bazičnom mediju tvori fenolatni anion. Stoga je za pretpostaviti da će kiseli medij pogodovati adsorpciji fenola na aktivnom ugljenu.

4.2. Rezultati ispitivanja utjecaja eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost vezivanja fenola na aktivnom ugljenu

4.2.1. Utjecaj pH

Određivanje optimalnog pH jedan je od ključnih čimbenika budući da pH vrijednost medija izravno utječe na učinkovitost vezivanja fenola na aktivnom ugljenu. U cilju određivanja optimalnog pH, učinkovitost je praćena u rasponu pH vrijednosti od 2,12 do 12,01 pri konstantnoj koncentraciji fenola. Na slici 4.2. prikazan je utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost vezivanja fenola na aktivnom ugljenu.

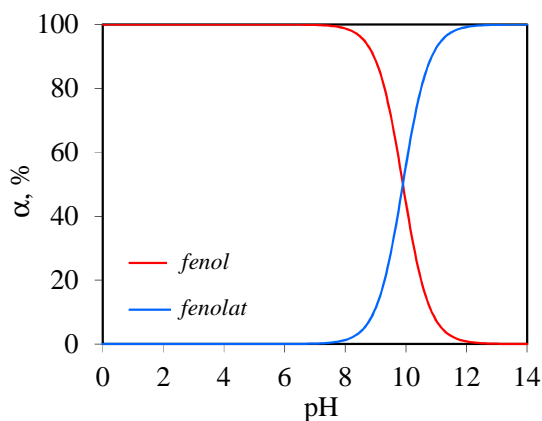


Slika 4.2. Ovisnosti ravnotežne količine, q_e te učinkovitosti adsorpcije, α za vezivanje fenola pri različitim pH_0 vrijednostima na aktivnom ugljenu.

Sa slike 4.2. se uočava da krivulje q_e vs. pH_0 i α_e vs. pH_0 imaju isti trend porasta s porastom pH_0 vrijednosti otopine. Porastom pH_0 otopine od $pH_0 = 2,12 - 4,03$, ravnotežna količina vezanog fenola, q_e raste. Porastom početne pH vrijednosti otopine od 4,03 do 9,01 ravnotežna količina vezanog fenola poprima konstantnu vrijednost. Daljnjim porastom početne pH vrijednosti otopine od 9,01 do 12,01 ravnotežna količina vezanog fenola opada.

Najveće vrijednosti ravnotežne količine, q_e te učinkovitosti adsorpcije, α dobivene su u rasponu $pH_0=5,01-9,1$ i iznose, $q_e \approx 77 \text{ mg/g}$ te $\alpha \approx 78\%$. Rezultati ukazuju da je slabo kiseli i slabo bazični medij optimalan za vezivanje fenola na aktivnom ugljenu. Pri određenom optimalnom pH područje za vezivanje fenola površina aktivnog

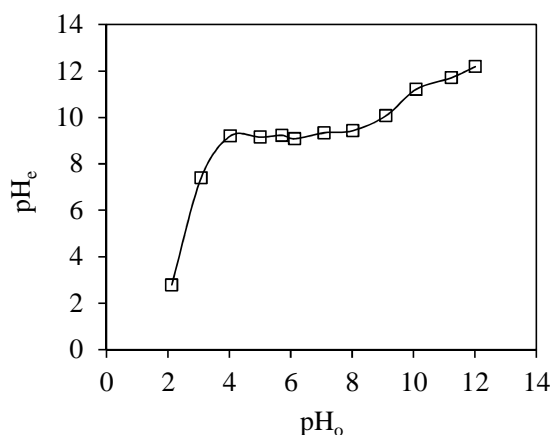
ugljena je neutralna što ukazuje da se fenol u molekulskom obliku veže na aktivni ugljen elektrostatskim privlačnim silama. Na slici 4.3. prikazana je raspodjela specija fenola u ovisnosti o pH temeljem pK_a vrijednosti fenola, $pK_a(\text{fenol})=9,9$.



Slika 4.3. Raspodjela specija fenola u ovisnosti o pH.

Budući da je fenol u molekulskom obliku do $pH=8$ s udjelom od 100%, a pri $pH=9$ s udjelom od 88% potvrđuje gornju tvrdnju o vezivanju fenola u molekulskom obliku do $pH_0=9$. Pri $pH_0>10$, raste udjel fenolat aniona te dolazi do odbijanja fenolat aniona i negativno nabijene površine aktivnog ugljena što za posljedicu ima nisku učinkovitost adsorpcije.

Ovisnosti ravnotežne pH_e vrijednosti za različite početne pH_0 otopina fenola nakon vezivanja fenola na aktivnom ugljenu prikazane na slici 4.4.

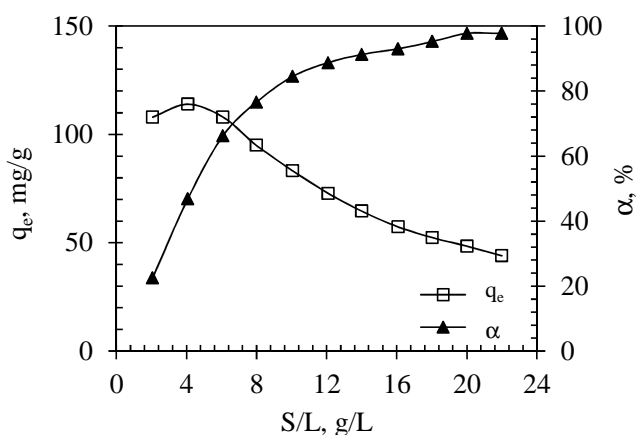


4.4. Promjene pH_e suspenzija u ovisnosti o pH_0 otopina fenola.

Rezultati pokazuju da za pH_0 vrijednosti od 2,12 do 9,1 dolazi do porasta pH što je posljedica neutralizacije negativne površine H^+ ionima, nakon čega se na neutralnu površinu adsorbiraju molekule fenola. Iznad $pH_0=9,01$ uočava se pad pH vrijednosti u odnosu na pH_0 što je posljedica neutralizacije viška OH^- iona pozitivnim ionima u sustavu aktivni ugljen-otopina fenola.

4.2.2. Utjecaj S/L omjera

Utjecaj različitih S/L omjera na ravnotežnu količinu fenola na aktivnom ugljenu te ravnotežni stupanj vezivanja α prikazan je na slici 4.5.



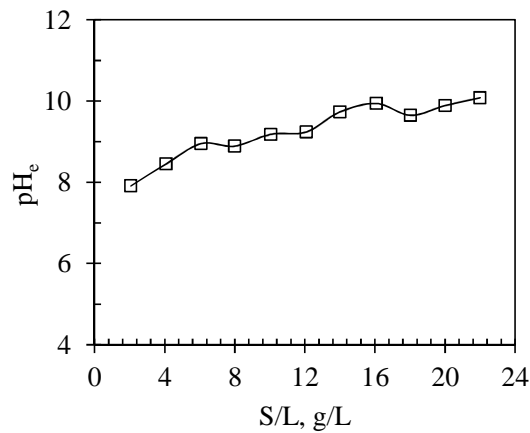
Slika 4.5. Ovisnosti ravnotežne količine vezanog fenola i ravnotežnog stupnja vezivanja, α o S/L omjeru.

Ravnotežna količina vezanog fenola raste do S/L omjera 4, a potom porastom S/L omjera kontinuirano opada budući da se količina vezanog fenola dijeli s većom masom aktivnog ugljena. Ravnotežni stupanja vezivanja raste s porastom S/L omjera, pri čemu je najveći porast uočen do S/L=10 nakon čega je taj porast manje izražen.

Najveća vrijednost q_e dobivena je pri S/L=4 i iznosi 113,93 mg/g, dok je najveća vrijednost α dobivena pri S/L=20 i iznosi 97,75%.

Pri S/L=10 (1g aktivnog ugljena/100 mL fenola) vezalo se 84,5% fenola dok je pri S/L=20 (2 g aktivnog ugljena/100 mL fenola) vezano 97,75%. Rezultati pokazuju da pri dvostruko većem S/L omjeru je vezano svega 13,25% više fenola što ukazuje da je možda bolje provesti dvostupanjski postupak vezivanja fenola s manjim masom aktivnog ugljena.

Ovisnosti ravnotežnih pH_e vrijednosti za početnu $pH_0=5,78$ otopina fenola o S/L omjerima prikazane su na slici 4.6.

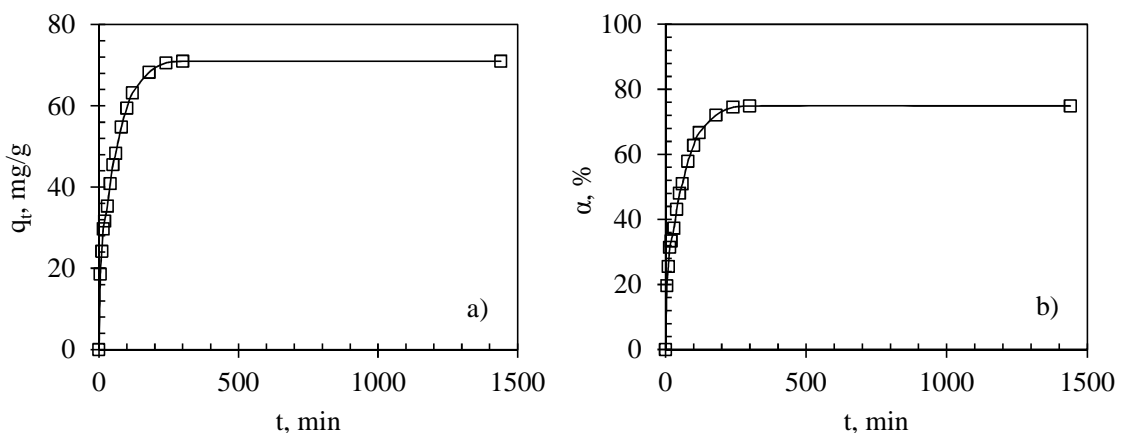


4.6. Promjene pH_e suspenzija u ovisnosti S/L omjerima.

Rezultati pokazuju da porastom S/L omjera za istu pH_0 vrijednosti od 5,87 dolazi do porasta pH_e budući da veća masa aktivnog ugljena treba veću količinu H^+ iona za neutralizaciju površine. Početna, pH_0 i ravnotežne, pH_e vrijednosti bile su u granici optimalno određenog pH.

4.2.3. Utjecaj vremena kontakta – kinetika

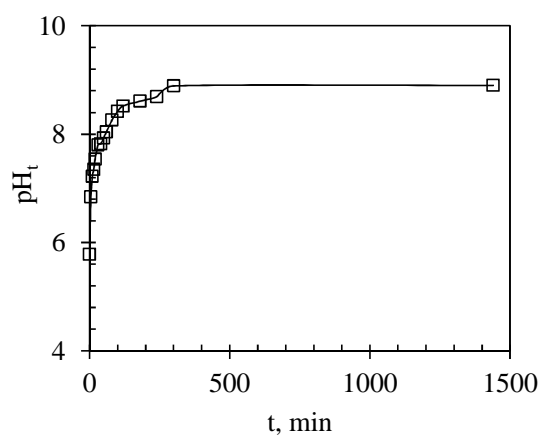
Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na količinu vezanog fenola i stupanj vezivanja prikazani su na slici 4.7. a i b.



Slika 4.7. Utjecaj vremena kontakta na vezivanje fenola na aktivnom ugljenu.

Na slici 4.7. a) i b) uočava se da porastom vremena kontakta rastu vrijednosti q_t i α . Proces vezivanja fenola na aktivnom ugljenu je relativno brz, odnosno za vrijeme kontakta od 300 minuta uspostavi se ravnoteža pri čemu se ostvari količina vezanog fenola od 70,96 mg/g što odgovara 74,90%.

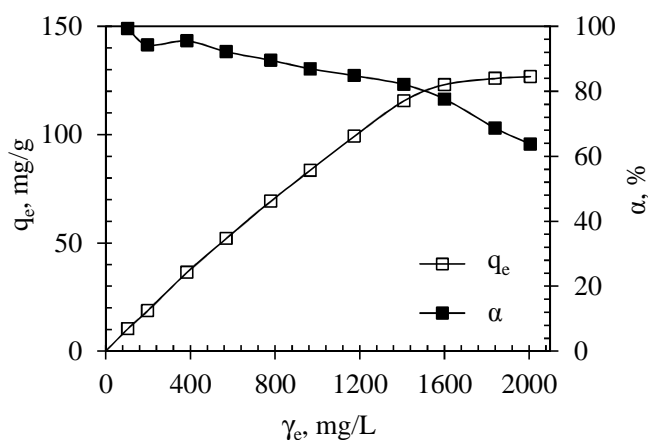
Na slici 4.8. prikazana je promjena pH_t o vremenu. Rezultati pokazuju kontinuirani porast pH_t s porastom vremena kontakta, a nakon uspostave ravnotežnog stanja pH poprima konstantnu vrijednost.



4.8. Promjene pH_t suspenzija u ovisnosti o vremenu.

4.2.4. Utjecaj početne koncentracije

Ispitivanje utjecaja početne koncentracije na količinu vezanog fenola i stupanj vezivanja prikazani su na slici 4.9.



Slika 4.9. Ovisnosti ravnotežne količine vezanog fenola i ravnotežnog stupanja vezivanja, α o početnoj koncentraciji fenola.

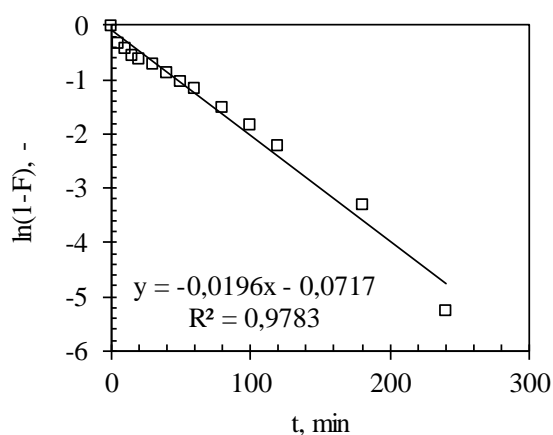
Količina vezanog fenola povećava se s porastom početne koncentracije otopina fenola, pri čemu se plato gdje je maksimalna količina vezanog fenola uočena, postiže pri koncentracijama fenola višim 1601,3 mg/L.

Ravnotežni stupanja vezivanja, α opada s porastom početne koncentracije, a maksimalni ravnotežni stupanj vezivanja postignut je pri najnižoj koncentraciji od 104 mg/L u iznosu od 99,23%.

4.3. Primjena difuzijskih kinetičkih modela

4.3.1. Primjena modela difuzije kroz laminarni film

Obradom eksperimentalnih rezultate prema modelu difuzije kroz laminarni film dobiven je dijagram ovisnosti $\ln(1-F)$ vs. t prikazan je na slici 4.10.



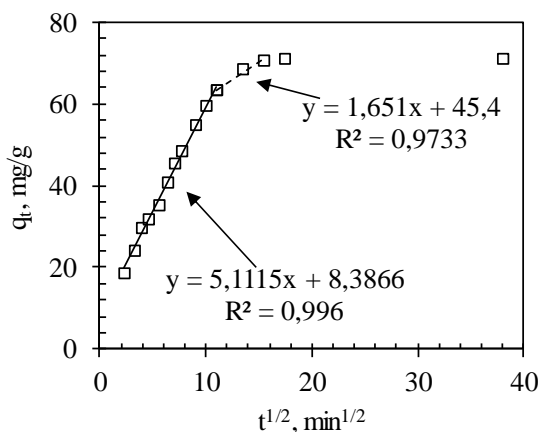
Slika 4.10. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema modelu difuzije kroz laminarni film.

Sa slike 4.10. se uočava da u ispitivanom vremenskom području do 300 minuta, kada se uspostavlja ravnoteža, postoji linearna ovisnost među eksperimentalnim rezultatima. Iz jednačbe linearne ovisnosti izračunata je brzina difuzije kroz laminarni film, $k_{fd}=0,0196 \text{ min}^{-1}$ te koeficijent korelacije, $R^2=0,9783$.

Iako eksperimentalni rezultati prikazani na slici 4.10. pokazuju linearnu ovisnost uz visoku vrijednost koeficijenta korelacije, regresijski pravac ne prolazi kroz ishodište što ukazuje da difuzija kroz laminarni film nije primarno najsporiji stupanj procesa.

4.3.2. Primjena Weber-Morrisovog difuzijskog modela

Obradom eksperimentalnih rezultata prema Weber-Morris-ovom difuzijskom modelu dobiven je dijagram ovisnosti q_t vs. $t^{1/2}$ i prikazan je na slici 4.11.



Slika 4.11. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema Weber-Morrisovom difuzijskom modelu po segmentima.

Sa slike 4.11. se uočava da ne postoji jedinstvena linearna ovisnost u ispitivanom vremenskom intervalu, već tri linearna područja. Stoga je linearizacija eksperimentalnih rezultata izvršena u dva segmenta od 0 do 180 minuta, od 180 do 300 minuta nakon čega se uspostavlja ravnotežno stanje. Izračunati parametri modela za dva segmenta su prikazani u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Parametri dobiveni iz Weber-Morris-ova difuzijskog modela.

I linearni dio	
$k_{WM1}, \text{mg}/(\text{g min})^{1/2}$	5,112
I	8,367
RC, %	11,82
R^2	0,996
II linearni dio	
$k_{WM2}, \text{mmol}/(\text{g min})^{1/2}$	1,651
R^2	0,973

Postojanje tri linearna područja eksperimentalnih rezultata do postizanja ravnoteže prema Weber-Morrisovom modelu ukazuje da difuzija kroz česticu nije jedini proces

odgovoran za vezivanje fenola na aktivnom ugljenu. Prvi linearni dio se pripisuje difuziji fenola iz otopine do površine čestice, odnosno difuziji kroz laminarni film. Drugi dio opisuje postupno vezivanje, gdje je difuzija kroz česticu najsporiji stupanj, dok se treći dio pripisuje uspostavi ravnoteže. Budući da pravac koji opisuju prvi linearni dio procesa ne prolaze kroz ishodište, ukazuje da su i difuzija kroz česticu i difuzija kroz laminarni film od značaja.

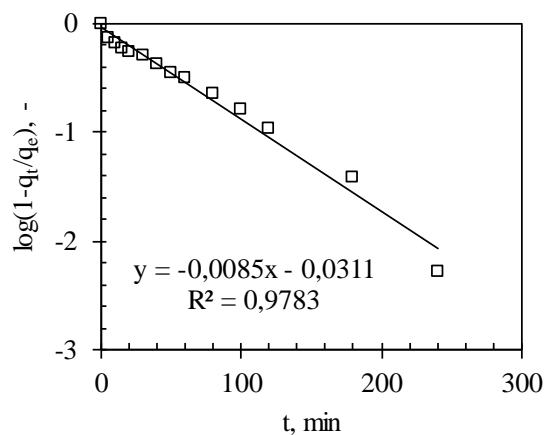
Weber-Morris-ova konstanta difuzije kroz česticu, $k_{WM1} > k_{WM2}$ što ukazuje da je brzina prijenosa tvari kroz laminarni film brža od difuzije kroz mikro i makro pore. Vrijednost odsjeka, I daje informaciju o debljini laminarnog sloja.

Radi boljeg razumijevanja doprinosa difuzije kroz laminarni film odnosno difuzije kroz česticu u prvom linearnom dijelu prema formuli (1-4) izračunate su vrijednosti RC za prvi linearni dio i prikazane u tablici 4.1. Mala vrijednosti RC ukazuju da difuzija kroz česticu ima značajniji doprinos u prijenosu tvari u prvom dijelu procesa, ali se ne može zanemariti ni doprinos difuzije kroz laminarni film.

4.4. Primjena reakcijskih kinetičkih modela

4.4.1. Primjena modela pseudo prvog reda

Obradom eksperimentalnih rezultata prema modelu pseudo prvog reda dobivena je linearna ovisnost $\log(q_e - q_t)$ vs. t i prikazana je na slici 4.12.

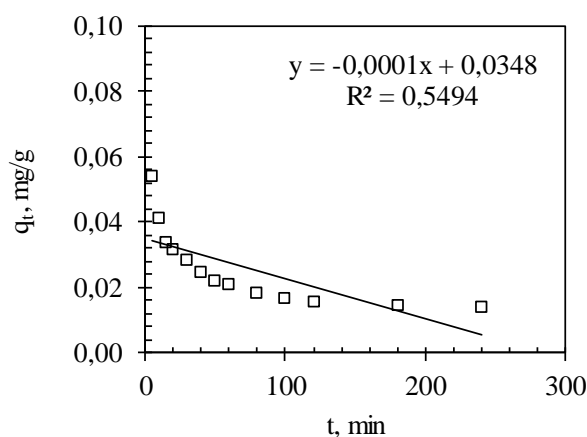


Slika 4.12. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema modelu pseudo prvog reda.

Parametri modela dobiveni linearnom regresijskom analizom, $k_1=0,0085 \text{ min}^{-1}$ i $R^2=0,978$. Visoka vrijednost koeficijenta korelacije R^2 ukazuje da bi se model mogao primijeniti na eksperimentalne rezultate.

4.4.2. Primjena modela pseudo drugog reda

Eksperimentalni rezultati su linearizirani prema modelu pseudo drugog reda i prikazani na slici 4.13., a parametri modela u tablici 4.2.



Slika 4.13. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema modelu pseudo drugog reda.

Tablica 4.2. Parametri dobiveni linearnom regresijskom analizom za model pseudo drugog.

q, mg/g	100000
k_2 , g/(mmol min)	$2,874 \cdot 10^{-3}$
R^2	0,549

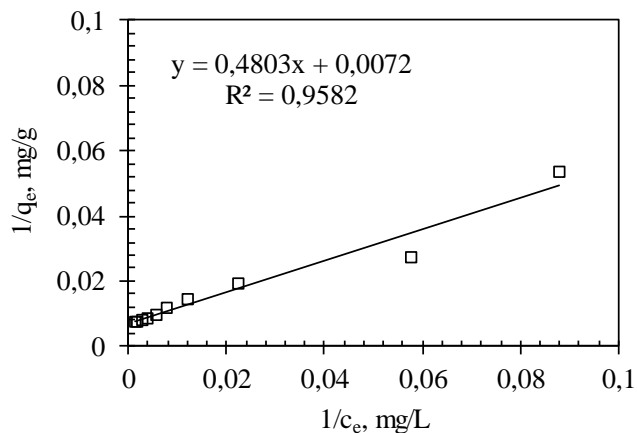
Vrijednosti koeficijenata korelacije za primijenjeni model je niska te eksperimentalno dobiven kapacitet i izračunat iz modela se ne slažu što ukazuje da model nije primjenjiv na eksperimentalne rezultate.

4.4.3. Osvrt na primjenjivosti kinetičkih reakcijskih i difuzijskih modela

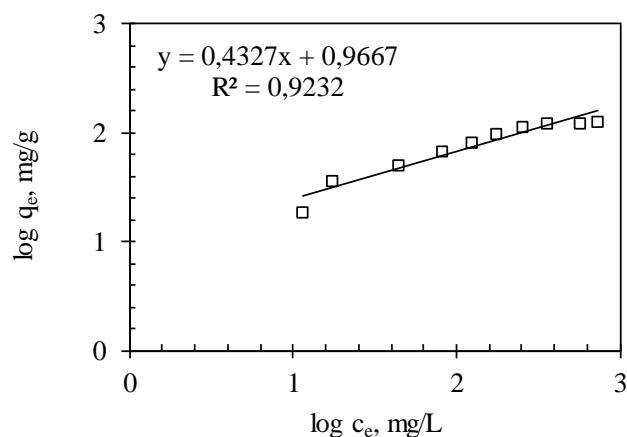
Eksperimentalni kinetički rezultati su testirani prema difuzijskim i reakcijskim kinetičkim modelima metodom linearne regresijske analize. Na temelju rezultata dolazi se do zaključka da od kinetičkih reakcijskih modela je primjenjiv samo model pseudo prvog reda. Međutim usporedbom koeficijenata korelacije, najveći R^2 je dobiven primjenom Weber-Morrisovog modela te temeljem prethodnih objašnjenja ustanovljeno je da je difuzija kroz česticu najsporiji stupanj prijenosa tvari.

4.5. Primjena izotermnih modela na eksperimentalne rezultate

Ravnotežni rezultati obrađeni su prema modelima Langmuirove i Freundlichove izoterme primjenom linearne regresijske analize. Slaganja ravnotežnih rezultata s izotermnim modelima prikazana su na slici 4.14. i 4.15., a izračunati parametri modela kao i pokazatelji slaganja modela s eksperimentalnim rezultatima, R^2 prikazani su u tablici 4.3.



Slika 4.14. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema Langmuirovoj izotermi.



Slika 4.15. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema Freundlichovoj izotermi.

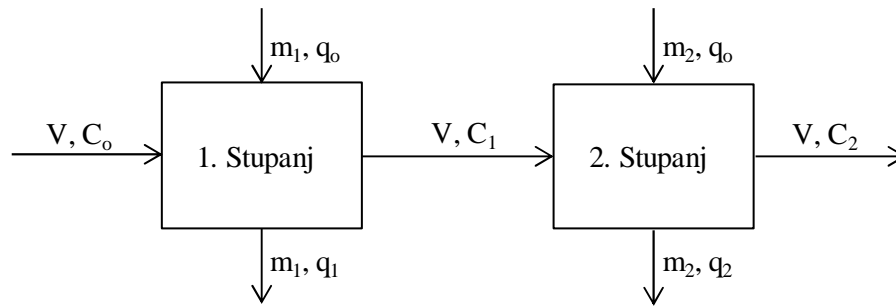
Tablica 4.3. Parametri Langmuir i Freundlichove izoterme dobiveni linearnom regresijskom analizom.

Izoterma	Parametri		
	$q_{\text{eksperimentalni}} = 126,75 \text{ mg/g}$		
Langmuir	$q = 138,89 \text{ mg/g}$	$K_L = 0,015 \text{ L/g}$	0,958
Freundlich	$n_F = 2,31$	$K_F = 9,26 \text{ L/g}$	0,923

Uočava da je vrijednost koeficijenta R^2 veća primjenom Langmuir i Freundlichove izoterme ($R^2=0,958$) nego primjenom Freundlichove izoterme ($R^2=0,923$). Vrijednost konstante Freundlichove izoterme iznosi, $n_F=2,31$, što ukazuje na favoriziranu fizikalnu adsorpciju fenola na aktivnom ugljenu budući da je vrijednost n_F između 2 i 10. Vrijednosti kapaciteta izračunatih iz Langmuir i Freundlichove izoterme u iznosu od 138,89 mg/g značajno se ne razlikuje od eksperimentalno utvrđenog kapaciteta koji iznosi 126,75 mg/g što ukazuje da je za opis eksperimentalnih rezultata Langmuir i Freundlichova izoterma prikladnija.

4.6. Dizajn dvostupanjskog šaržnog reaktora

Optimizacija mase sorbenta, aktivnog ugljena primjenom dvostupanjskog reaktora može povećati efikasnost sorpcijskog procesa, minimizirati ukupnu količinu sorbenta i učiniti postupak ekonomičnijim. U ovom radu primijenit će se dvostupanjski dizajn sorpcije fenola na aktivnom ugljenu (slika 4.16.) na eksperimentalne ravnotežne rezultate.



Slika 4.16. Shematski dijagram sorpcijskog dvostupanjskog šaržnog procesa .

Masa svježeg sorbenta korištena je u svakom stupnju i utječe na smanjenje koncentracije fenola u otopini od C_o do C_1 u prvom stupnju i od C_1 do C_2 u drugom stupnju. Time se količina sorbiranog fenola, q , povećava od q_o do q_2 . Bilanca mase za svaki stupanj dana je jednadžbama:³³

$$V \cdot (C_o - C_1) = m_1 \cdot (q_1 - q_o) \quad (4-1)$$

$$V \cdot (C_1 - C_2) = m_2 \cdot (q_2 - q_o) \quad (4-2)$$

Kada se u svakom stupnju upotrebljava svježi aktivni ugljen, količina sorbiranog fenola na aktivnom ugljenu za željenu učinkovitost uklanjanja može se prikazati jednadžbama:

$$q_1 = \frac{V}{m_1} \cdot (C_1 - C_o) \quad (4-3)$$

$$q_2 = \frac{V}{m_2} \cdot (C_1 - C_2) \quad (4-4)$$

Budući da eksperimentalni rezultati slijede Langmuirovu izotermu, supstitucijom izraza (1-12) u jednadžbe (4-3) i (4-4), masa aktivnog ugljena potrebna za željenu učinkovitost za svaki stupanj prikazana je jednadžbama:

$$m_1 = \frac{(1 + K_L \cdot c_e) \cdot V}{q \cdot K_L \cdot c_e} \cdot (C_o - C_1) \quad (4-5)$$

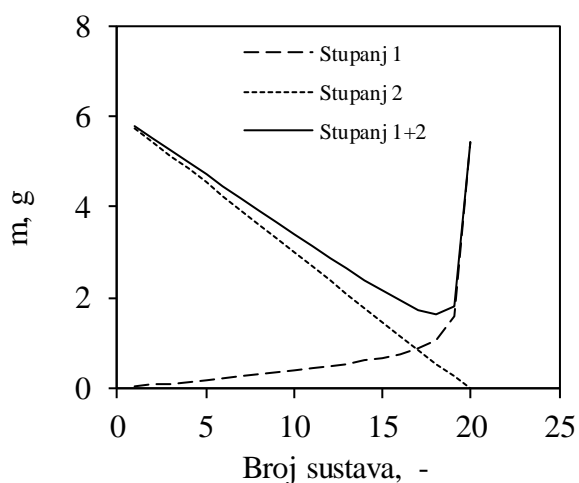
$$m_2 = \frac{K_L \cdot c_e \cdot V}{q_{eksp} \cdot (1 + K_L \cdot c_e)} \cdot (C_1 - C_2) \quad (4-6)$$

Jednadžbe (4-5) i (4-6) mogu se upotrijebiti za određivanje potrebne mase aktivnog ugljena za zadanu početnu koncentraciju fenola i željenu učinkovitost uklanjanja primjenom dvostupanjskog postupka.

Za optimizaciju mase aktivnog ugljena u dvostupanjskom šaržnom reaktoru početna koncentracija u prvom stupnju, C_1 , predviđana je i podijeljena je na intervale od 50 mg/L u rasponu od 50 do 950 mg/L, i svaki interval je označen kao broj sustava, $N = 1, 2, 3, \dots, 19$. Ravnotežna koncentracija u drugom stupnju određena je na temelju željene učinkovitosti uklanjanja od 99%. Za odabranu početnu koncentraciju, volumen otopine i željenu učinkovitost uklanjanja, ukupna masa aktivnog ugljena izračunata je korištenjem jednadžbi (4-5) i (4-6). Rezultati optimizacije za dobivanje minimalne mase aktivnog ugljena, kao i mase aktivnog ugljena u oba stupnja za postizanje učinkovitosti od 99% za istu početnu koncentraciju, dati su u tablici 4.4. i na slici 4.17.

Tablica 4.4. Izračunana minimalna masa aktivnog ugljena kako bi se postigla 99% efikasnost uklanjanja fenola za početnu koncentraciju fenola od 990,933 mg/L pri konstantnom volumenu od 0,1 L.

Broj sustava	C_0 , mg/L	C_1 , mg/L	Stupanj 1 m_1 , g	C_2 , mg/L	Stupanj 2 m_2 , g	Stupanj 1+2 m , g
1	990	950	0,03	9,91	5,75	5,79
2	990	900	0,07	9,91	5,45	5,52
3	990	850	0,11	9,91	5,14	5,25
4	990	800	0,15	9,91	4,84	4,98
5	990	750	0,19	9,91	4,53	4,72
6	990	700	0,23	9,91	4,22	4,45
7	990	650	0,27	9,91	3,92	4,19
8	990	600	0,31	9,91	3,61	3,92
9	990	550	0,36	9,91	3,31	3,66
10	990	500	0,40	9,91	3,00	3,40
11	990	450	0,45	9,91	2,69	3,14
12	990	400	0,50	9,91	2,39	2,88
13	990	350	0,55	9,91	2,08	2,63
14	990	300	0,61	9,91	1,78	2,38
15	990	250	0,68	9,91	1,47	2,15
16	990	200	0,76	9,91	1,16	1,92
17	990	150	0,87	9,91	0,86	1,73
18	990	100	1,07	9,91	0,55	1,62
19	990	50	1,58	9,91	0,25	1,83
20	990	10	5,41	9,91	0,00	5,41



Slika 4.17. Minimalna masa aktivnog ugljena potrebna za 99% uklanjanje fenola početne koncentracije 990,933 mg/L primjenom dvostupanjskog šaržnog reaktora.

Rezultati pokazuju da je potrebna veća masa aktivnog ugljena u prvom stupnju u odnosu na drugi stupanj. Razlog je veća početna koncentracija fenola u prvom stupnju od one u drugom stupnju. Ukupna minimalna masa aktivnog ugljena opada s porastom broja sustava, N do točke infleksije nakon čega raste. Točka infleksije postignuta je kod sustava broj 18, a predstavlja optimalnu minimalnu masu aktivnog ugljena za oba stupnja dvostupanjskog postupka da bi se ostvarila 99% učinkovitost uklanjanja fenola i iznosi, $m_1=1,07$ g, a $m_2=0,55$ g (ukupna masa iznosi 1,62 g).

Prethodni eksperiment, utjecaj S/L omjera na učinkovitost uklanjanja fenola pokazao je da je optimalni omjer, S/L=20 (masa aktivnog ugljena je 2 g) pri čemu je dobivena učinkovitost od 97,55%. Rezultati pokazuju da je ekonomičnije provesti dvostupanjski postupak jer za sličnu učinkovitost smanji se masa aktivnog ugljena za 20% štiti je značajno budući je aktivni ugljen prilično skup.

5. ZAKLJUČAK

Aktivni ugljen ima pozitivno nabijenu površinu do točke nultog naboja ($10,2 \pm 0,1$) a iznad te vrijednosti površina mu je negativno nabijena. Temeljem provedenih eksperimenata, najučinkovitije uklanjanje fenola postignuto je pri optimalnim uvjetima procesa za početnu koncentraciju fenola od $990,933 \text{ mg/L}$ – $\text{pH}_0=5,01-9,01$, $S/L=4$ te vrijeme kontakta od 300 minuta. Utjecaj početne koncentracije pokazao je da je najučinkovitije uklanjanje postignuto pri najnižoj početnoj koncentraciji fenola. Kinetičkom analizom je utvrđeno da je difuzija kroz česticu najsporiji stupanj prijenosa tvari, dok Langmuirova izoterma najbolje opisuje ravnotežne eksperimentalne rezultate. Optimizacija mase aktivnog ugljena primjenom dvostupanjskog šaržnog postupka ukazuje na uštedu mase aktivnog ugljena u iznosu od 20% u odnosu na primjenu jednostupanjskog postupka za postizanje iste učinkovitosti u iznosu od 99%.

6. LITERATURA

1. *Ž. Viličić, R. Podhorski*, Tehnička enciklopedija, Jugoslavenski leksikografski zavod (1976).
2. *N. Jantar*, Biološko uklanjanje fenola iz otpadnih voda, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Završni rad, 2005.
3. URL: <https://thechemco.com/chemical/phenol/>, (05.03.2019.).
4. *C. R. Noller*, Chemistry of organic compounds, W. B. Saunders Company (1951).
5. URL: <https://hr.deborahnormansoprano.com/obrazovanje/84350-fenoly-eto-chto-svoystva-i-sostav-fenola.html>, (05.03.2019.).
6. URL: <https://www.britannica.com/science/phenol>, (05.03.2019.).
7. *E. E. Pérez Ramírez, M. de la Luz Asunción, V. Saucedo Rivalcoba, A. L. Martínez Hernández, C. Velasco Santos*, Phenolic compounds - Natural sources, importance and application, IntechOpen **14** (2017) 344-372.
8. URL: <http://www.greener-industry.org.uk/pages/phenol/2PhenolUses.htm>, (05.03.2019.).
9. URL: <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/what-s-new-in-phenol-production-.html>, (05.03.2019.).
10. URL: <https://ihsmarkit.com/products/phenol-chemical-economics-handbook.html>, (05.03.2019.).
11. URL: <http://www.iloencyclopaedia.org/component/k2/item/1060-phenols-and-phenolic-compounds>, (05.03.2019.).
12. *A. A. Gami, M. Y. Shukor, K. A. Khalil, F. A. Dahalan, A. Khalid, S. A. Ahmad*, Phenol and its toxicity, J. Environ. Microb. Toxic. **2** (2014) 11-24.
13. *V. Todorović*, Acute phenol poisoning, Med. Pregl. **56** (2003) 37-41.
14. *S. Jenkin Evans*, Acute phenol poisoning, Br. J. Ind. Med. **9** (1952) 227.
15. URL: <https://www.centarzdavlja.hr/zdravlje-az/krv-i-krvni-poremecaji/methemoglobinemija/>, (05.03.2019.).
16. URL: <http://www.msd-prirucnici.placebo.hr/msd-prirucnik/hematologija-i-onkologija/anemije-uzrokovane-hemolizom>, (12.04.2019.).
17. *N. Gao, W. Chu, C. Li*, Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption, Frontiers of environmental science & engineering **7** (2013) 158-165.
18. *I. H. Dakhil*, Removal of phenol from industrial wastewater using sawdust, Int. J. Eng. Sci. **3** (2013) 25-31.

19. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Ministarstvo poljoprivrede, NN 80/2013.
20. *S. J. Kulkarni, J. P. Kaware*, Review on research for removal of phenol from wastewater, *IJSRP* **3** (2013) 2250-3153.
21. *N. L. Lončar*, Uklanjanje fenola i boja iz otpadne vode prirodnim i rekombinantnim oksidativnim enzimima, Kemijski fakultet u Beogradu (Hemijski fakultet), Doktorski rad 2012.
22. *L. G. Cordova Villegas, N. Mashhadi, M. Chen, D. Mukherjee, K. E. Taylor, N. Biswa*, A short review of techniques for phenol removal from wastewater, *Curr Pollution Rep* **2** (2016) 157–167.
23. *A. Puškarić*, Utjecaj pH vrijednosti na mehanizam uklanjanja farmaceutika RO/NF membranama, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Diplomski rad 2016.
24. *S. Lakshmi, M. Harshitha, G. Vaishali, S. R. Keerthana, R. Muthappa*, Studies on different methods for removal of phenol in waste water - Review, *Int. J. Sci. Eng. Technol. Res.* **5** (2016) 2278-7798.
25. URL: <https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do>, (18.08.2019.).
26. *K. Sunil, K. Jayant*, Adsorption for phenol removal - A review, *Int. J. Sci. Eng. Res.* **1** (2013) 2347-3878.
27. *R. C. Bansal, M. Goyal*, Activated carbon adsorption, Taylor&Francis group (2005) 1-46.
28. *J. A. Menéndez-Díaza, I. Martín-Gullónb*, Types of carbon adsorbents and their production, Activated carbon surfaces in environmental remediation, *Inter. Sci. Techn.* **7** (2006) 1-48.
29. *M. Tadić*, Adsorpcija alendazola na aktivni ugljen, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Završni rad 2016.
30. URL: https://www.aces.pl/hr/56,vrste_te_primjena_aktivnog_ugljena, (05.03.2019.).
31. *R. Wongsansuk*, Treatment of landfill leachate by Fenton-like process and the post-treatment evaluation through GAC biofilter, Fakultet farmacije i znanosti Chia-Nan u Tainanu, Diplomski rad 2009.

32. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2014.
33. *M. Ugrina, N. Vukojević Medvidović, M. Trgo, I. Nuić, G. D. Gatta*, Design of a two-stage sorption system for Zn and Cd removal onto iron-modified zeolite - mass optimization, Proceedings of the 7th Slovenian-Serbian-Croatian Symposium on Zeolites, N. Zabukove Logar, N. Rajić, J. Bronić (Eds.). Zagreb: Croatian Zeolite Association, (2017) 63-66.