

D - 357

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова

Пријемљено: - 1. јула 1997.		
Орг. јед.	Број	Вредност
0603	9/191	

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA HEMIJU

KATEDRA ZA HEMIJSKU TEHNOLOGIJU
I ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE

ISPITIVANJE ADSORPCIONIH OSOBINA AKTIVNIH
UGLJEVA PROIZVEDENIH OD ANTRACITA IZ
VRŠKE ČUKE

-DIPLOMSKI RAD-

DARIO JOVIŠIĆ

NOVI SAD, 1997.

Diplomski rad je rađen u Laboratoriji za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Instituta za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Veliku zahvalnost dugujem svome mentoru van. prof. dr Zagorki Tamaš na svesrdnoj pomoći koju mi je pružala, dajući mi dragocene savete i podršku.

Koristim priliku da se posebno zahvalim i asistentu mr Ivanu Ivančev-Tumbas na pruženoj pomoći i savetima, kao i ostalom osoblju ove Laboratorije.

Za neograničenu ljubav i podršku Hvala mojim roditeljima.

Autor

Novi Sad, juni 1997. godina



S A D R Ž A J

1.	UVOD	1
2.	OPŠTI DEO	2
2.1.	GRANULISANI AKTIVNI UGALJ	2
2.2.	ADSORPCIJA	7
2.2.1.	ADSORPCIONA RAVNOTEŽA I ADSORPCIONE IZOTERME	8
2.2.2.	FREUNDLICH-OVA IZOTERMA	9
2.2.3.	LANGMUIR-OVA IZOTERMA	10
2.2.4.	FAKTORI KOJ UTIČU NA PROCES ADSORPCIJE...12	
3.	EKSPERIMENTALNI DEO.....	14
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	15
5.	ZAKLJUČAK.....	28
6.	LITERATURA	29

1. UVOD

Aktivni ugljevi su cenjeni adsorbenti na bazi ugljenika. Dejstvo aktivnih ugljeva poznato je hiljadama godina. Još stari Egipćani su zapazili osobine ovih cenjenih sorbenata, naročito u medicinske svrhe, što je potvrdio i otac medicine-Hipokrat. Kolumbo je na svojim čuvenim putovanjima u Novi Svet koristio delimično nagorele bačve koje su pijaćoj vodi održavale svežinu duže vremena. Industrijska proizvodnja aktivnih ugljeva je započela u prvoj deceniji ovog veka. Danas se manji broj visoko industrijalizovanih zemalja bavi proizvodnjom ovih adsorbenata koji svakim danom dobijaju nove potrošače i nove sfere primene. Može se slobodno reći da nema grane industrije gde se aktivni ugljevi ne primenjuju ili se ne bi mogli primenjivati, od hemijske i petrohemijske industrije, preko vojne industrije do zaštite životne sredine - obrade vode i vazduha. Ova poslednja primena ugljeničnih adsorbenata se najčešće spominje poslednjih desetak godina zbog naraslih problema nedostatka pijaće vode i čistog vazduha.

Postupci za proizvodnju aktivnih ugljeva su u celom svetu veoma čuvana poslovna ili vojna tajna. Trenutno se proizvodi preko pedeset vrsta aktivnih ugljeva za različite namene. Uvid u tehnološke parametre proizvodnje aktivnih ugljeva bilo kog proizvođača je veoma teško ostvariti, a mnogobrojne literaturne reference o aktivnim ugljevima se baziraju uglavnom na mogućnostima primene ovih važnih sorbenata. Dostupni su podaci o vrstama sirovina koje se koriste za proizvodnju aktivnih ugljeva, a koje su većinom lokalno orijentisane u zavisnosti od geografsko-klimatskog položaja zemlje proizvođača, kao i površni podaci o upotrebljenim aktivatorima i režimu aktiviranja.

Cilj ovog rada je bio da se ispitaju adsorpcione karakteristike aktivnih ugljeva proizvedenih od domaćeg antracita sa lokaliteta Vrška Čuka.

2. OPŠTI DEO

2.1. GRANULISANI AKTIVNI UGALJ

Aktivni ugalj je medijum koji se u tretmanu voda koristi za adsorpciju organskih materija. Iako postoje dve forme aktivnog uglja (prašasti i granulisani) u procesima tretmana podzemnih voda granulovanom aktivnom uglju (GAU) se daje prednost zbog:

- potpunijeg uklanjanja organskih materija
- potpunijeg iskorišćenja adsorpcionog kapaciteta
- mogućnosti reaktivacije i ponovnog korišćenja

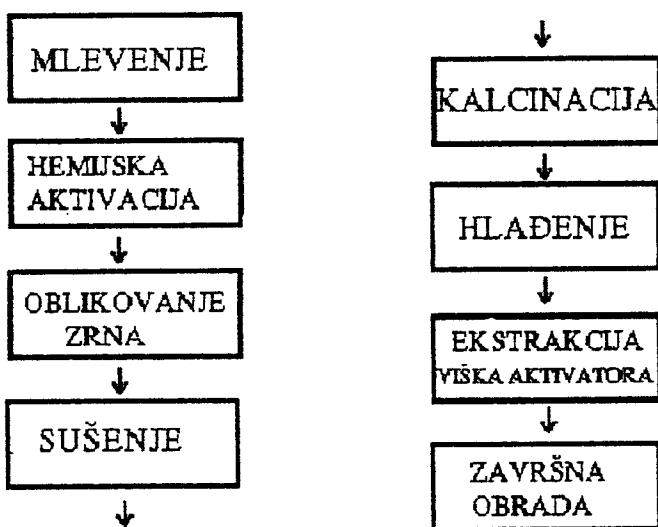
Granulisani aktivni ugalj (GAU) je materijal zrnaste porozne strukture i aktivnim centrima koji imaju poseban afinitet adsorpcije organskih materija rastvorenih u vodi. Obzirom da je zrnast, GAU se koristi isključivo kao filtracioni medijum koji pored toga što je adsorbens predstavlja i izuzetnu podlogu za mikroorganizme. Stoga se pored adsorpcionih na njemu odvijaju i biološki procesi (biosorpcija, biorazgradnja) koji daju dopunske efekte i proces filtracije na GAU čine veoma kompleksnim.

Granulisani aktivni ugalj se proizvodi od raznih sirovina: drvo, kokos, koks, ugalj, treset, nafta, lignit. Postupak proizvodnje poznat je skoro 200 godina, ali je tehnologija sada drugačija i mnogo savršenija. Dve najznačajnije faze u procesu proizvodnje GAU su formiranje porozne ugljenične strukture i aktivacija.

Pirolizom ili kalcinacijom se spaljuje deo sirovine i formira porozna ugljenična struktura dok se aktivacijom formiraju aktivni adsorpcioni centri i oblikuju pore.

U primeni su dva postupka proizvodnje i aktivacije GAU:

- postupak sa hemijskom aktivacijom i
- postupak sa gasnom aktivacijom

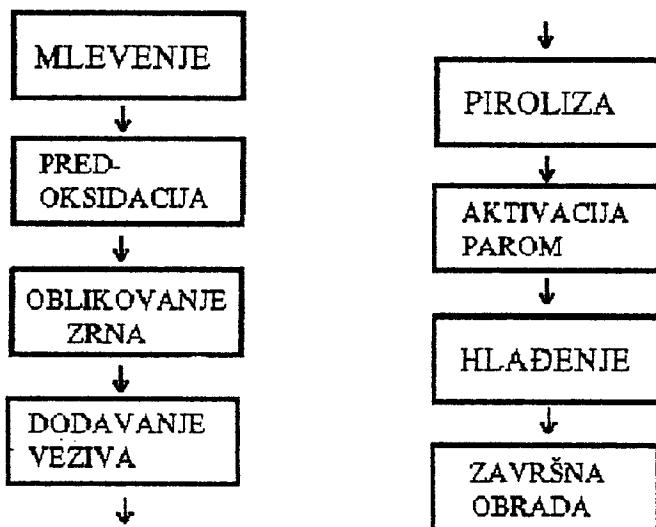


Slika 1. Blok šema proizvodnje GAU sa hemijskom aktivacijom

Postupak proizvodnje GAU hemijskom aktivacijom

Ovaj postupak se praktikuje uglavnom kod proizvodnje aktivnog uglja od drveta i celuloznih materijala. Ugljevi proizvedeni na ovaj način imaju krupnije pore koje se, ukoliko je potrebno, mogu dalje oblikovati vodenom parom ili ugljendioksidom.

Sirovina se posle pripreme (mlevenje, prosejavanje) meša sa aktivacionim hemikalijama ($ZnCl_2$, H_3PO_4), a zatim se oblikuju zrna. Posle parcijalnog sušenja vrši se kalcinacija (na $700^{\circ}C$) u inertnoj atmosferi i najzad ekstrakcija aktivacionih hemikalija. U završnoj obradi se može dalje oblikovati porna struktura (vodenom parom ili ugljendioksidom) ili podešavati druge karakteristike (tvrdoća, oblik zrna, itd.).



Slika 2. Blok šema proizvodnje GAU uz gasnu aktivaciju

Postupak proizvodnje GAU gasnom aktivacijom

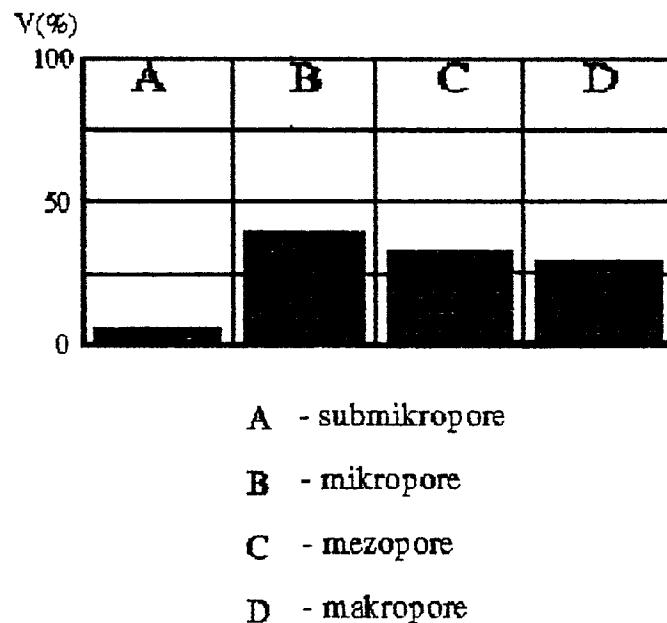
Posle mlevenja sirovine i prosejavanja obično se vrši predoksidacija pregrejanim (na 300°C) vazduhom, a zrna oblikuju i vezuju u željene agregate. Posle pirolize na 800°C do 900°C , vrši se aktivacija pregrejanom (450°C - 900°C) vodenom parom ili ugljendioksidom, a zatim obavlja završna obrada (podešavanje tvrdoće i sl.). Način aktivacije (temperatura aktivacije, gas koji se koristi za aktivaciju) ima osim na fizičke (spec. površina, veličina i distribucija pora, adsorpcioni kapacitet i sl.) značajan uticaj i na hemijske osobine aktivnog uglja. GAU aktiviran na temperaturama ispod 500°C daje kiselu reakciju, dok GAU aktiviran na temperaturama iznad 800°C daje baznu reakciju.

Karakteristike GAU

Najbitnija karakteristika GAU je porozna struktura koju čine:

- makropore koje omogućuju ulaz adsorbata u poroznu strukturu,
- mezopore koje omogućuju adsorpciju i dalji transport dela adsorbata ka finijim porama,
- mikropore u kojima se adsorbuju manji organski molekuli i
- submikropore u kojima se adsorbuju najmanji organski molekuli.

Veličina i distribucija pora se mogu značajnoj meri prilagoditi nameni izborom postupka obrade i aktivacije. Interesantno je istaći da mezo- i mikropore kod kvalitetnih vrsta uglja zahvataju 70 posto ukupne zapremine pora.



Slika 3. Tipična distribucija poreg prostora GAU

Distribucija pora je inače veoma bitan parametar za adsorpcioni kapacitet date vrste GAU jer direktno utiče na "prohodnost" molekula raznih veličina kroz pomi prostor. Zbog izrazito porozne strukture GAU ima veliku specifičnu površinu ($800 - 1500 \text{ m}^2/\text{g}$) određenu BET metodom i specifičnu zapreminu ($0.2 - 0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Oba parametra su obrnuto proporcionalna prečniku zrna GAU koji se kod većine GAU korišćenih u tretmanu vode, kreće u opsegu Def. $\approx 0.5\text{--}5\text{ mm}$.

Značajno je naglasiti da je koeficijent uniformnosti zrna GAU obično veliki i iznosi oko 1.9.

Nasipna težina većine GAU koji se koriste u tretmanu vode je od 350 do 550 g/l u suvom, odnosno 1200 -1500 g/l kad je ugalj saturisan vodom.

Od ostalih fizičkih svojstava GAU bitne su tvrdoća i oblik zrna, naročito za operativne uslove.

Obzirom da je GAU materijal koji se u tretmanu vode koristi kao adsorpcioni medijum, veoma značajan parametar za ocenu njegovih adsorpcionih svojstava je adsorpcioni kapacitet. On predstavlja rezultantu kako fizičkih svojstava GAU tako i mnogih drugih faktora koji se odnose na uticaj spoljne sredine. Adsorpcioni kapacitet se obično izkazuje preko nekoliko, za ovu oblast specijalno usvojenih parametara:

- melasa broj ili indeks obezbojenja pokazuje sposobnost datog GAU da adsorbuje obojene molekule veće molekulske težine iz rastvora melase. Ovim parametrom se definiše sposobnost nekog GAU da adsorbuje krupne organske molekule.

- jodni broj je mera adsorbovanja joda i generalno pokazuje sposobnost GAU da adsorbuje molekule manjih veličina.

- pored navedenih koriste se i drugi parametri (metilenplavo broj, fenolni broj, afinitet prema ugljentetrahloridu itd.) koji pokazuju adsorpcioni kapacitet GAU u odnosu na neka karakteristična organska jedinjenja. Precizniji podaci o adsorpcionom kapacitetu date vrste GAU u odnosu na jednu ili više organskih materija mogu se dobiti iz adsorpcionih izotermi.

2.2.ADSORPCIJA

Adsorpcija je proces koncentrisanja materija na međufaznoj graničnoj površini. Materijal koji se adsorbuje, odnosno koncentriše, naziva se adsorbat, dok se faza na kojoj se vrši adsorpcija naziva adsorbens.

Osnovni uzroci procesa adsorpcije mogu biti:

- liofobni karakter rastvorka u odnosu na dati rastvarač
- izraženi afinitet rastvorka (adsorbata) prema čvrstoj fazi-adsorbensu ili
- kombinacija ove dve osobine sistema.

Prema specifičnom afinitetu rastvorka, prema adsorbensu razlikuju se tri osnovna tipa adsorpcije:

- jonska izmena
- fizička adsorpcija
- hemijska adsorpcija.

U slučaju jonske izmene adsorbens elektrostatički privlači rastvorak iz rastvora.

Fizička adsorpcija je izazvana delovanjem Van der Waals-ovih sila, pri čemu adsorbovani molekul nije vezan za određeno mesto na površini adsorbensa, nego čak može da se po njoj kreće translatorno. Fizička adsorpcija uglavnom dominira na nižim temperaturama i karakteriše niska energija adsorpcije.

Hemijska adsorpcija (hemisorpcija) je izazvana hemijskom interakcijom između adsorbensa i adsorbata.

Hemijski adsorbovani molekuli ne mogu se kretati po adsorpcionoj površini i ova vrsta adsorpcije okarakterisana je velikom energijom adsorpcije, jer adsorbat obrazuje jake lokalne veze sa aktivnim centrima na adsorbensu (*lit.12*).

2.2.1. ADSORPCIONA RAVNOTEŽA I ADSORPCIONE IZOTERME

U procesu adsorpcije uspostavlja se dinamička ravnoteža između adsorbovane i neadsorbovane faze. Pri ovoj ravnoteži postoji određena raspodela rastvorka između tečne i čvrste faze. Taj distribucionalni odnos predstavlja meru položaja ravnoteže u adsorpcionom procesu i zavisi od koncentracije rastvorka koji se adsorbuje, od koncentracije i prirode ostalih rastvoraka, od prirode rastvarača itd.

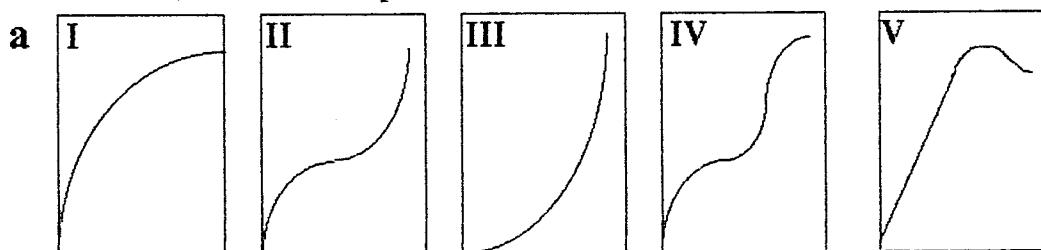
Proces adsorpcije se eksperimentalno ispituje na osnovu funkcionalne zavisnosti količine adsorbovane supstance a , pritiska p (koncentracije c) i temperature T ,

$$a = f(p, T) ; \quad a = f(c, T) \quad (1)$$

Proces adsorpcije se najčešće ispituje određivanjem adsorbovane količine a u zavisnosti od pritiska p (odносно koncentracije c) pri $T=\text{const}$

$$a = f(p)_T ; \quad a = f(c)_T \quad (2)$$

Ova jednačina se naziva adsorpcionom izotermom. Postoji više tipova adsorpcionih izotermi. Njihovi oblici zavise od specifične površine adsorbensa, zapremine pora i njihove raspodele po veličinama i drugih njihovih karakteristika, kao i od temperature.



P R I T I S A K

Slika 4. Osnovni tipovi adsorpcionih izotermi

Izotermu prvog tipa karakteriše u početku brz porast količine adsorbovane supstance da bi usled popunjavanja površine nagib krive postepeno postajao blaži. Kada se cela površina pokrije jednim slojem adsorbata dalje povećanje pritiska ne utiče na veličinu a . Adsorpciona izoterma I tipa prikazuje monoslojnu adsorpciju. Izoterme II i III prikazuju različite slučajevne višeslojne adsorpcije, a izoterme IV i V adsorpciju praćenu kondenzovanjem gasa u porama i kapilarama čvrste faze (lit. 2 i 5).

2.2.2 FREUNDLICH-OVA IZOTERMA

Izoterma adsorpcije, koja karakteriše zavisnost količine adsorbovane materije od ravnotežne koncentracije, u slučaju monomolekulske adsorpcije ima oblik parabole. Kriva ima dva pravolinijska dela: kod malih i kod velikih vrednosti koncentracija adsorbata.

Freundlich-ova jednačina izoterme adsorpcije predstavlja parabolu:

$$a = k \cdot c^{1/n} \quad (3)$$

gde su:

a - koncentracija adsorbata po jedinici mase adsorbensa,

c - ravnotežna koncentracija adsorbata,

k i $1/n$ su konstante, n je broj veći od jedinice.

Konstanta k za različite adsorbense i adsorpcione sisteme kreće se u širokim granicama. Njen fizički smisao postaje jasan kada se uzme da je $c = 1$. Tada k ima vrednost adsorpcije pri ravnotežnoj koncentraciji adsorptiva.

Eksponent $1/n$ je pravi razlomak i karakteriše stepen približavanja izoterme adsorpcije pravoj liniji. Približavanje zasićenju adsorbenasa adsorbatom vodi oštom smanjenju vrednosti $1/n$.

Konstante Freundlich-ove izoterme se određuju grafičkim putem posle logaritmovanja jednačine (3) :

$$\log a = \log k + 1/n \log c \quad (4)$$

Jednačina (4) je jednačina prave. Odsečak na ordinati je $\log k$, a $1/n$ je tangens ugla koji ta prava zaklapa sa apscisom.

Freundlich-ova jednačina je empirijska. Predstavlja jednačinu parabole i ne može opisivati pravolinijski porast adsorpcije sa povećanjem koncentracije adsorbata, kao ni graničnu vrednost adsorpcije, koja ne zavisi od koncentracije adsorbata. Pravolinijski deo izoterme, koji odgovara malim koncentracijama može se opisati Freundlich-ovom jednačinom samo ako je $1/n = 1$. Isti tako se može dobiti pravolinijski deo koji odgovara visokim koncentracijama ako je $1/n = 0$. Tako se eksponent sam po sebi mora smatrati funkcijom od c .

Freundlich-ova jednačina se primenjuje na rastvore srednjih koncentracija. Određivanje konstanti+ Freundlich-ove jednačine omogućava da se kvantitativno karakteriše proces adsorpcije i da se upoređuju adsorpcione sposobnosti različitih adsorbata, kao i sorpciona aktivnost raznih adsorbenasa.

2.2.3 LANGMUIR-OVA IZOTERMA

Za opisivanje adsorpcije iz gasnih smeša i rastvora koristi se Langmuir-ova jednačina izoterme adsorpcije (*lit. 5 i 12*).

Langmuir je u svojim razmtranjima procesa adsorpcije pošao od dve osnovne pretpostavke da adsorbovani molekuli grade samo jedan sloj i da se proces adsorpcije sastoji od dva suprotna procesa: kondenzovanja molekula iz gasne faze na čvrstoj površini i isparavanja molekula sa površine nazad u gasni prostor.

Ako se deo površine pokriven adsorbovanim molekulima u bilo kom trenutku obeleži sa θ , deo slobodne nepokrivenе površine će biti $(1-\theta)$. Brzina kondenzovanja srazmerna je pritisku gase p i slobodnoj površini:

$$k_1 \cdot (1 - \theta) \cdot p \quad (5)$$

Brzina isparavanja (desorpcije) zavisi od karakteristika sistema i veličine zaposednute površine, i data je proizvodom $k_2 \cdot \theta$. U slučaju ravnoteže važiće:

$$k_1 \cdot (1 - \theta) \cdot p = k_2 \cdot \theta \quad (6)$$

$$\theta = k_1 p / (k_2 + k_1 p) \quad (7)$$

Ako zamenimo $b = k_1/k_2$

$$\theta = b p / (1 + b p) \quad (8)$$

Pošto je količina gase adsorbovana na jedinici površine srazmerna zaposednutoj površini, $a = a_{\max} \theta$, može se pisati:

$$a = a_{\max} \cdot b p(c) / (1 + b p(c)) \quad (9)$$

Ova jednačina predstavlja Langmuir-ovu adsorpcionu izotermu gde su:

a - količina adsorbovane materije na jedinici mase ili zapremine adsorbensa

$p(c)$ - ravnotežni parcijalni pritisak adsorptiva u gasnoj smeši ili njegova koncentracija u rastvoru,

b - konstanta

a_{\max} - količina adsorbovane materije pri čemu se površina adsorbensa potpuno pokrije monoslojem adsorbata - kapacitet monosloja.

U početnoj oblasti pri malim ravnotežnim parcijalnim pritiscima odnosno koncentracijama adsorptiva, $b p \ll 1$, pa jednačina (9) dobija oblik:

$$a = a_{\max} b p(c) \quad (10)$$

identičan sa Henry-evom jednačinom raspodele posmatrane komponente između dveju faza.

Jednačina (9) se može transformisati u jednačinu prave u koordinatama c/a i c :

$$c/a = 1/a_{\max} b + c 1/a_{\max} \quad (11)$$

u kojoj je $1/a_{\max} b$ odsečak na ordinati, a $1/a_{\max}$ njen koeficijent pravca, što omogućuje određivanje veličina a_{\max} i b na osnovu eksperimentalnih podataka za a i c , odnosno p .

2.2.4. FAKTORI KOJ UTIČU NA PROCES ADSORPCIJE

Određeni uticaj na adsorpcioni proces imaju sledeći faktori:

- razvijenost površine i priroda adsorbensa
- veličina, struktura i oblik molekula adsorbata
- sposobnost disocijacije i polarnost adsorbata
- pH vrednost rastvora i
- temperatura

Adsorpcija je površinska pojava, te je stepen adsorpcije srazmeran specifičnoj površini adsorbensa, odnosno razvijenosti površine. Specifična površina je deo ukupne površine koji je raspoloživ za adsorpciju. Brzina adsorpcije je veća ukoliko je adsorbens više sprašen i porozniji.

Pri adsorpciji iz rastvora na adsorpcionu ravnotežu u velikoj meri utiče rastvorljivost adsorbata u datom rastvaraču. Stepen adsorpcije datog adsorbata je prema Lindelius-ovom pravilu obrnuto proporcionalan njegovoj rastvorljivosti u rastvaraču iz koga se adsorpcioni proces odvija. Ova zavisnost se može objasniti potrebom raskidanja nekog oblika veze adsorbata-rastvarač, kao preduslov da bi do adsorpcije uopšte došlo. Postoji niz adsorpcionih sistema koji se ne pokoravaju Lindelius-ovom pravilu. Rastvorljivost organskih jedinjenja u vodi po pravilu se smanjuje sa povećanjem dužine lanca ugljenikovih atoma. Iz ovog proizlazi drugo osnovno pravilo, Traube-ovo koje glasi da stepen adsorpcije iz vodenog rastvora raste sa porastom rednog broja jedinjenja (adsorbata) u homolognom nizu. Ovo se može objasniti sve intezivnijim istiskivanjem krupnih hidrofobnih molekula iz vode sa porastom njihove molekulske mase, čime se omogućava obnavljanje sve većeg broja veza voda-voda.

Veličina molekula adsorbata posebno je značajna za adsorpciju organskih supstanci na poroznom aktivnom uglju u onim slučajevima kada brzinu čitavog procesa određuje brzina difuzije kroz pore. Adsorpcioni proces će se odvijati utoliko brže ukoliko su molekuli adsorbata manji.

Struktura i oblik molekula imaju znatno manji uticaj na ravnotežne uslove nego dužina lanaca ugljeničnih atoma, jer su pore adsorbensa veće od molekula.

Mnogi sastojci prirodnih i otpadnih voda ili imaju sposobnost disocijacije, ili se već nalaze u vodi u jonskom obliku. Sa druge strane, aktivni ugalj obično ima negativno površinsko nanelektrisanje, što mora imati uticaja na adsorpcioni proces. Kada se radi o jedinjenjima relativno jednostavne strukture, adsorpcija je minimalna za nanelektrisane, a maksimalna za neutralne čestice. Kod uticaja polarnosti molekula adsorbata na proces adsorpcije, važi opšte pravilo da se polarni adsorbatи bolje adsorbuju na polarnom adsorbensu.

Adsorpcija tipičnih organskih zagadivača iz vode raste sa smanjenjem pH vrednosti. Ovo se može objasniti neutralizacijom negativnih nanelektrisanja na površini aktivnog uglja zbog povećanja koncentracije vodoničih jona čime se smanjuju difuzioni otpori i povećava ukupna aktivna površina uglja, raspoloživa za adsorpciju. Veličina ovog uticaja zavisi od vrste aktivnog uglja, jer nanelektrisanje na njegovoj površini zavisi od sastava sirovina za njegovu proizvodnju i od tehnologije aktiviranja (*It. 7 i 12*).

Adsorpcija je spontani, pa otuda i egzotermni proces. Kod fizičke adsorpcije količina adsorbovane materije se malo smanjuje sa povećanjem temperature, tako da brzina procesa malo zavisi od temperature. U slučaju hemisorpcije količina adsorbovane materije takođe se smanjuje sa povećanjem temperature. Obično, količina hemisorbovane materije je veća od materije koja je fizički adsorbovana, pa brzina procesa mnogo zavisi od temperature (raste eksponencijalno sa porastom temperature).

3.EKSPERIMENTALNI DEO

Cilj ovog rada je bio ispitivanje adsorpcionih karakteristika aktivnih ugljeva proizvedenih od domaćeg antracita sa lokaliteta Vrška Čuka. U "Trajal" korporaciji, Kruševac izvršena je probna proizvodnja aktivnog uglja od domaće sirovine. Antracit iz Vrške Čuke je aktiviran vodenom parom na temperaturi od $950 - 1000^{\circ}\text{C}$. Dobijeni aktivni ugalj je granulovan. Veličina granula je 2mm i 4 mm (AU ,2mm i AU, 4mm). U aktivnim ugljevima je određen sadržaj vlage, pepela i jodni broj (*Lit. I*). Adsorpione karakteristike aktivnih ugljeva su ispitane u statičkim uslovima.

Ispitivana je adsorpcija fenola iz model rastvora, adsorpcija organskih materija iz dunavske vode i adsorpcija prirodnih organskih materija iz podzemne vode severnog Banata. Za adsorpciju je uzimano 6 - 7 proba po 500 ml model rastvora ili originalne vode i odredene količine aktivnog uglja u plastične boce sa čepom. Sistem je mućkan 2 sata. Nakon uspostavljanja dinamičke ranoteže ugalj je odvojen cedenjem, a u rastvoru je određivana koncentracija fenola, spektrofotometrijski sa 4-aminoantipirinom, organske materije iz dunavske vode su određivane preko utroška KMnO_4 , a prirodne organske materije iz podzemne vode merenjem utroška KMnO_4 i UV apsorbancije na 254 nm (*Lit. I*).

Sve upotrebljene hemikalije bile su p.a. čistoće.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati karakterizacije aktivnih ugljeva dobijenih od antracita, granulacije 2 i 4 mm prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Karakteristike aktivnih ugljeva od antracita

AKTIVNI UGALJ	PEPEO (%)	VLAGA (%)	JODNI BROJ (mg/g)
granulacija 2mm	9,00	19,20	725
granulacija 4mm	9,70	20,75	670

Oba aktivna uglja karakteriše visok sadržaj pepela i vlage i relativno mala vrednost za jodni broj u odnosu na aktivne ugljeve proizvedene u " Trajal " korporaciji po istoj tehnologiji, ali od druge sirovine (npr. Ijuska kokosovog oraha).

Adsorbovana količina fenola, organskih materija iz dunavske vode i prirodnih organskih materija iz podzemne vode (x/m) po jednom gramu uglja, koja se adsorbovala iz 1 l rastvora koncentracije C_0 , izračunata je iz razlike početne (C_0) i koncentracije određene nakon adsorpcije (C). Rezultati merenja pre i posle adsorpcije prikazani su u tabelama 2 - 7.

Tabela 2. Adsorpcija fenola na aktivnom uglju od antracita
granulacije 2 mm

$$C_0 = 10,00 \text{ mg/l}$$

m (g /l)	c (mg /l)	x/m (mg/g)	log c	log x/m	c/a (g/l)
0,50	8,63	3,04	0,936	0,482	2,841
1,00	7,46	2,66	0,873	0,425	2,805
2,00	5,56	2,28	0,845	0,359	2,436
4,00	2,80	1,83	0,447	0,263	1,527
5,00	2,00	1,63	0,300	0,212	1,226
8,00	0,91	1,15	-0,042	0,061	0,788
10,00	0,68	0,94	-0,164	-0,025	0,725

Tabela 3. Adsorpcija fenola na aktivnom uglju od antracita granulacije 4 mm

 $C_0 = 10,00 \text{ mg/l}$

m (g/l)	c (mg/l)	x/m (mg/g)	log c	log x/m	c/a (g/l)
0,50	9,05	1,42	0,957	0,152	6,377
1,00	8,62	1,19	0,935	0,076	7,230
2,00	7,38	1,20	0,868	0,080	6,142
4,00	5,20	1,14	0,716	0,057	4,565
6,00	3,84	0,99	0,584	-0,005	3,884
8,00	2,68	0,88	0,428	-0,052	3,026
10,00	1,96	0,78	0,292	-0,107	2,508

Tabela 4. Adsorpcija organskih materija iz dunavske vode na aktivnom uglju od antracita granulacije 2 mm

 $C_0 = 18,1 \text{ mg/l}$

m (g/l)	c (mg/l)	x/m (mg/g)	log c	log x/m
0,50	15,3	5,95	1,185	0,775
1,00	15,1	2,92	1,179	0,466
2,00	13,0	2,53	1,114	0,403
4,00	12,0	1,47	1,086	0,168
5,00	10,2	1,58	1,008	0,198
8,00	9,5	1,07	0,978	0,032
10,00	6,6	1,15	0,819	0,060

Tabela 5. Adsorpcija organskih materija iz dunavske vode na aktivnom uglju od antracita granulacije 4 mm

 $C_0 = 18,1 \text{ mg/l}$

m (g/l)	c (mg/l)	x/m (mg/g)	log c	log x/m
0,50	15,1	6,06	1,180	0,783
1,00	13,8	4,18	1,141	0,621
2,00	12,3	2,91	1,088	0,464
4,00	11,4	2,72	1,056	0,434
5,00	10,5	1,51	1,022	0,180
8,00	9,7	1,06	0,985	0,024
10,00	8,6	0,94	0,937	-0,025

Tabela 6. Adsorpcija prirodnih organskih materija iz podzemne vode na aktivnom uglju od antracita granulacije 2 mm

$$C_0 = 24,4 \text{ mg/l} \quad UV_{254} = 0,278 \text{ cm}^{-1}$$

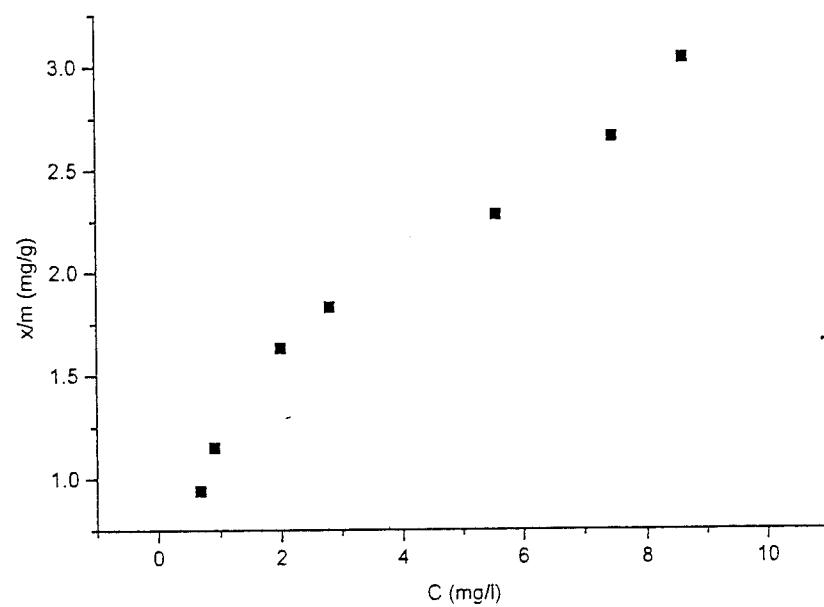
m (g / l)	c (mg / l)	x/m (mg/g)	log c	log x/m	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)
0,1	22,8	16,00	1,358	1,204	0,256
0,5	20,0	8,80	1,301	0,944	0,248
1,0	17,0	7,40	1,230	0,869	0,206
2,0	13,7	5,35	1,137	0,728	0,185
3,0	11,7	4,23	1,068	0,626	0,146
5,0	8,5	3,18	0,929	0,502	0,104

Tabela 7. Adsorpcija prirodnih organskih materija iz podzemne vode na aktivnom uglju od antracita granulacije 4 mm

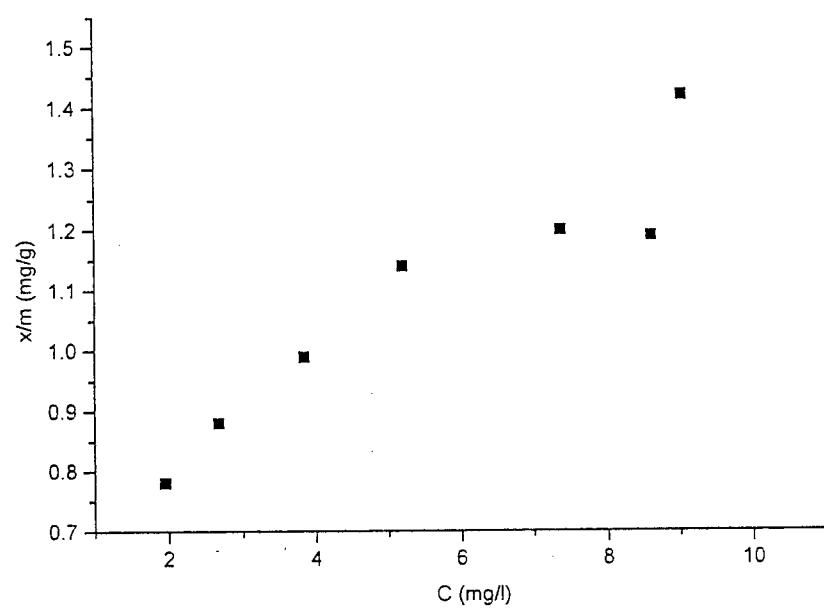
$$C_0 = 24,4 \text{ mg/l} \quad UV_{254} = 0,278 \text{ cm}^{-1}$$

m (g / l)	c (mg / l)	x/m (mg/g)	log c	log x/m	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)
0,1	23,0	14,00	1,362	1,146	0,261
0,5	21,6	5,60	1,334	0,748	0,253
1,0	20,2	4,20	1,305	0,623	0,243
2,0	19,3	2,55	1,286	0,406	0,241
3,0	18,2	2,06	1,260	0,314	0,224
5,0	15,4	1,80	1,187	0,255	0,185

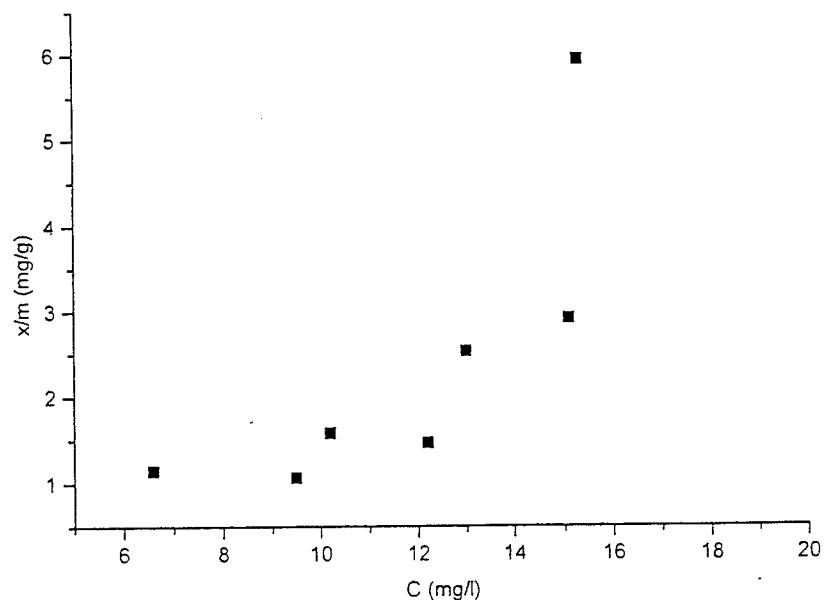
Postavljajući x/m u zavisnosti od ravnotežnih vrednosti koncentracija, nacrtane su izoterme adsorpcija fenola, organskih materija iz dunavske vode i prirodnih organskih materija iz podzemne vode (slike 5 - 10).



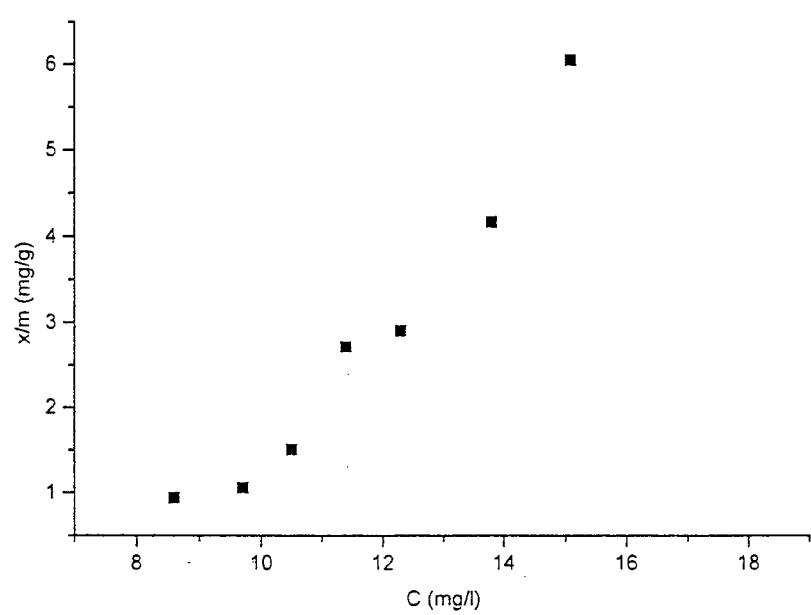
Slika 5. Izoterma adsorpcije fenola na aktivnom uglju od antracita granulacije 2 mm



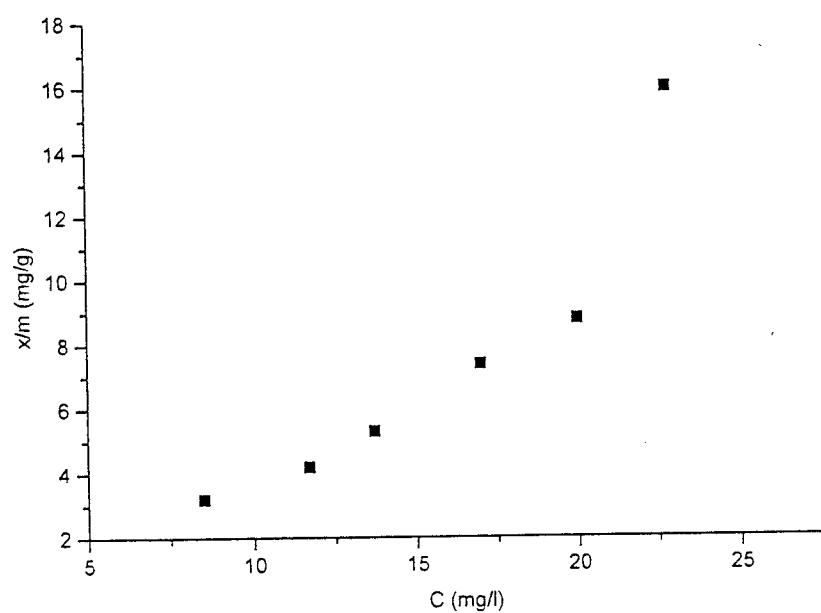
Slika 6. Izoterma adsorpcije fenola na aktivnom uglju od antracita granulacije 4 mm



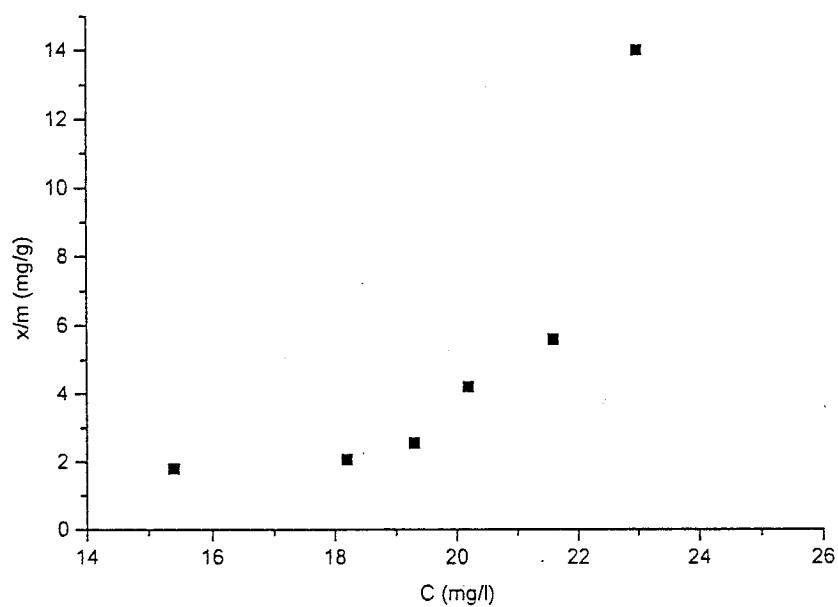
Slika 7.Izoterma adsorpcije organskih materija iz dunavske vode na aktivnom uglju od antracita granulacije 2 mm



Slika 8.Izoterma adsorpcije organskih materija iz dunavske vode na aktivnom uglju od antracita granulacije 4 mm

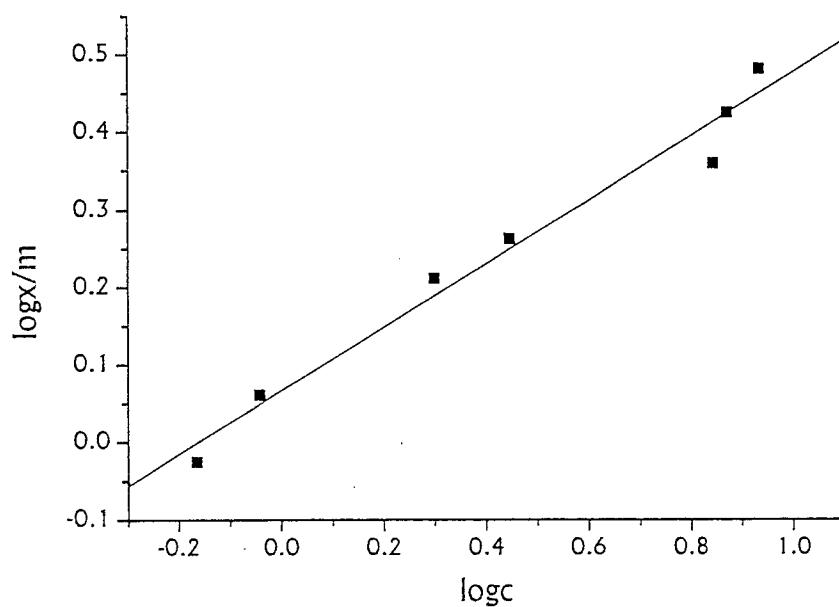


Slika 9. Izoterma adsorpcije prirodnih organskih materija iz podzemne vode na aktivnom uglju od antracita granulacije 2 mm

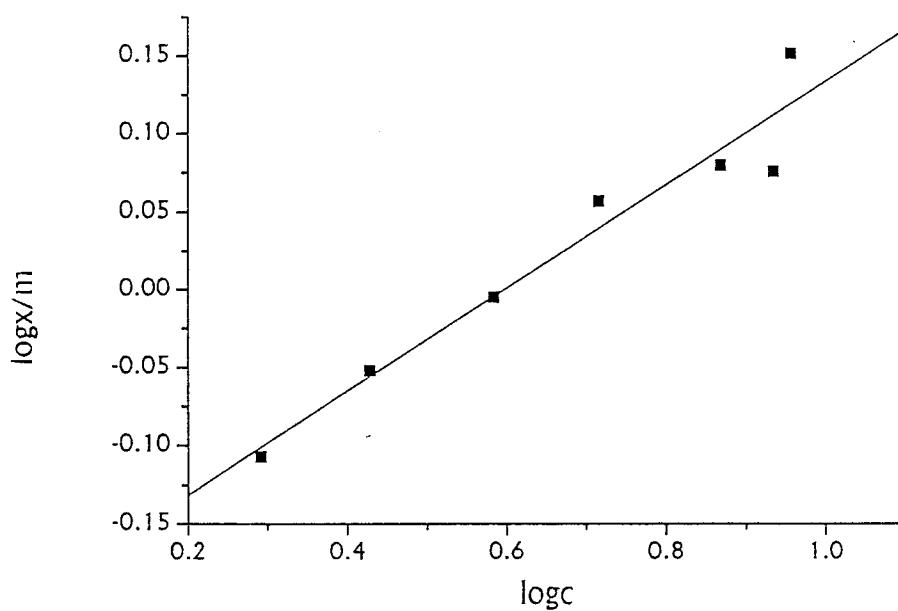


Slika 10. Izoterma adsorpcije prirodnih organskih materija iz podzemne vode na aktivnom uglju od antracita granulacije 4 mm

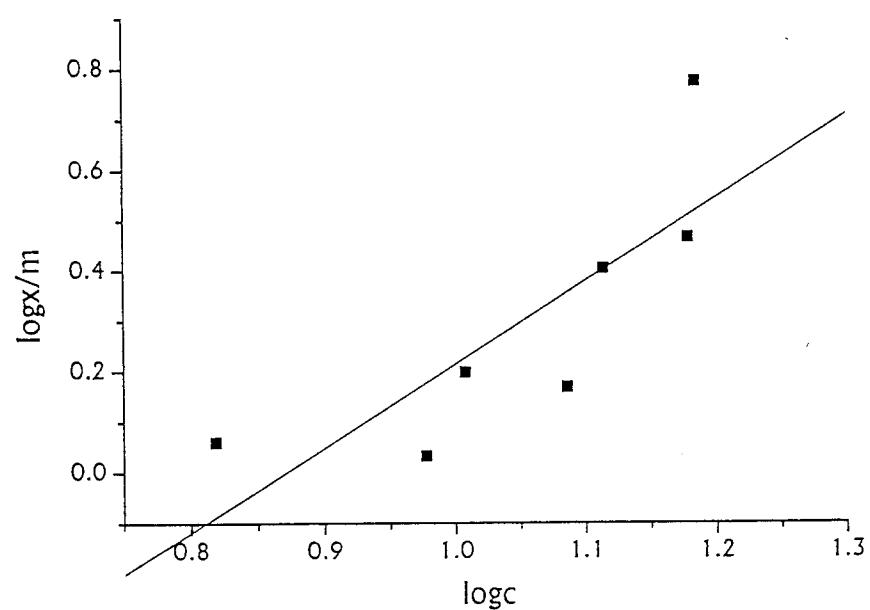
Koristeći adsorpcione izoterme crtane su prave prema linearizovanom obliku Freundlich-ove jednačine i određene specifične adsorpcije k kao odsečci na ordinati. Na slikama 11-16 prikazani su logaritamski oblici izotermi adsorpcije. Linearnom regresijom utvrđeni su koeficijenti korelacije između 0,809 i 0,987.



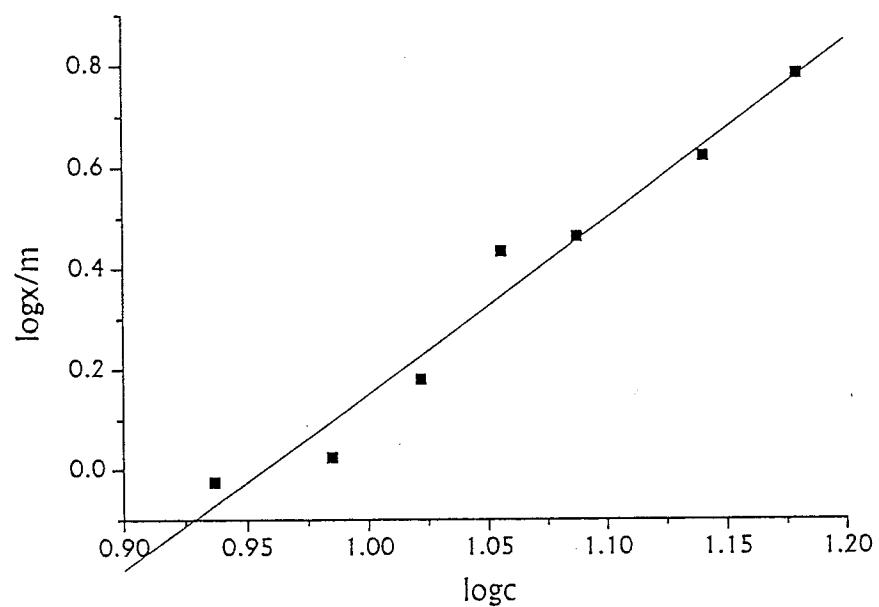
Slika 11. Logaritamski oblik izoterme adsorpcije fenola na aktivnom uglju od antracita granulacije 2 mm



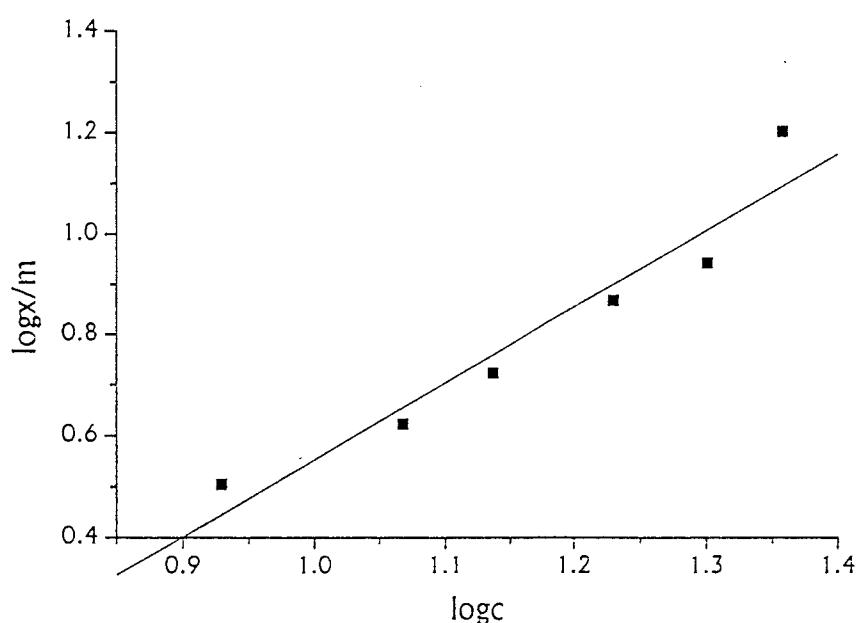
Slika 12. Logaritamski oblik izoterme adsorpcije fenola na aktivnom uglju od antracita granulacije 4 mm



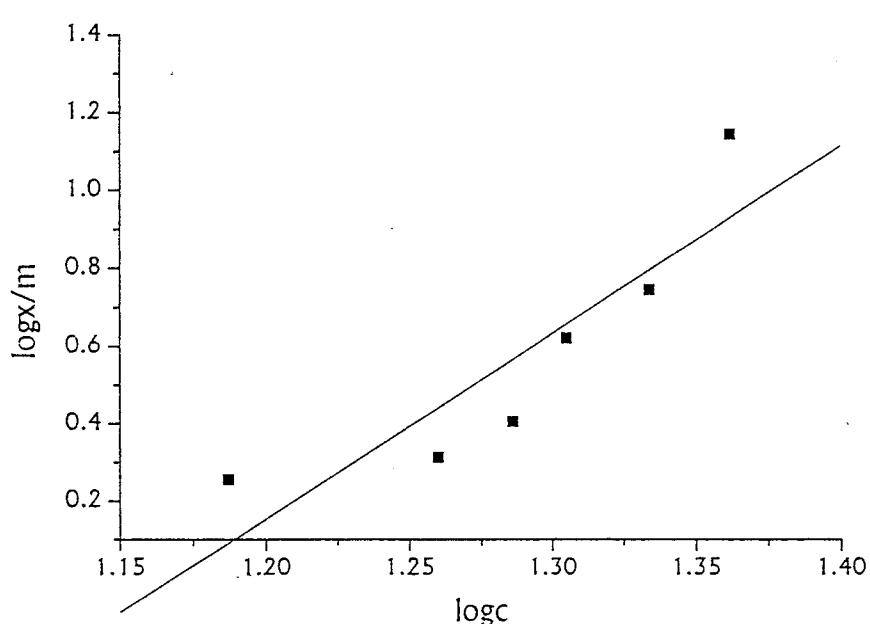
Slika 13. Logaritamski oblik izoterme adsorpcije organskih materija iz dunavske vode na aktivnom uglju od antracita granulacije 2 mm



Slika 14. Logaritamski oblik izoterme adsorpcije organskih materija iz dunavske vode na aktivnom uglju od antracita granulacije 4 mm

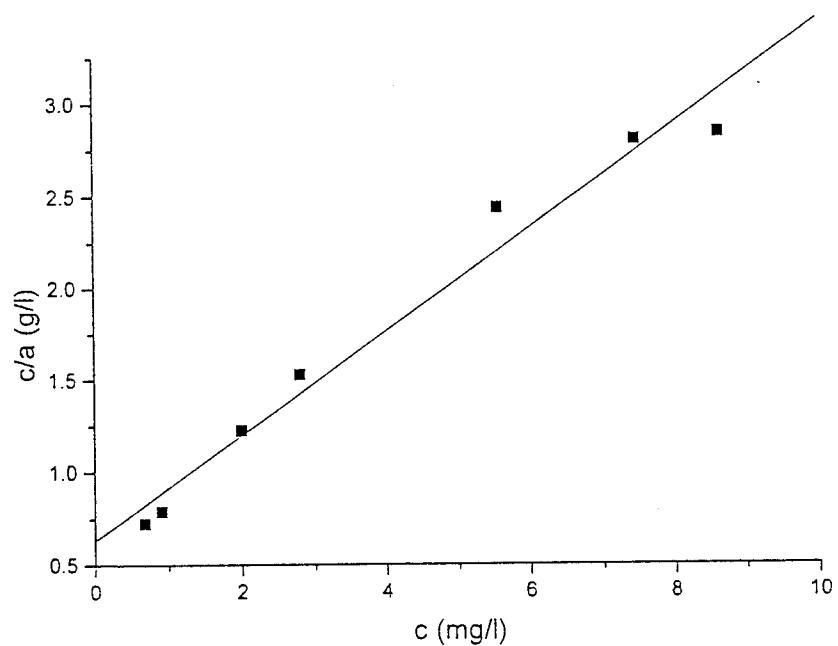


Slika 15. Logaritamski oblik izoterme adsorpcije prirodnih organskih materija iz podzemne vode na aktivnom uglju granulacije 2 mm

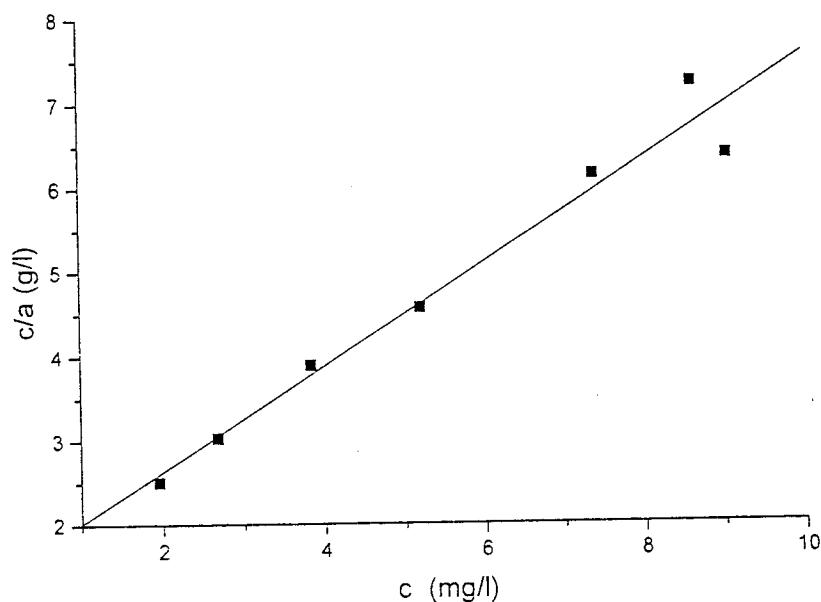


Slika 16. Logaritamski oblik izoterme adsorpcije prirodnih organskih materija iz podzemne vode na aktivnom uglju granulacije 4 mm

Pomoću vrednosti x/m i ravnotežnih koncentracija u skladu sa Langmuir-ovom jednačinom i njenim linearizovanim oblikom za slučaj adsorpcije fenola , crtane su prave koje su prikazane na slikama 17 i 18 . Iz nagiba su određeni adsorpcioni kapaciteti monosloja, a_{\max} . Koeficijenti korelacije su u ovom slučaju imali vrednosti 0,982 i 0,986. Adsorpcija organskih materija iz dunavske vode i prirodnih organskih materija iz podzemne vode nije se mogla opisati Langmuir-ovom jednačinom.



Slika 17 . Transformisani oblik Langmuir-ove izoterme adsorpcije fenola na aktivnom uglju od antracita granulacije 2 mm



Slika 18. Transformisani oblik Langmuir-ove izoterme adsorpcije fenola na aktivnom uglju od antracita granulacije 4 mm

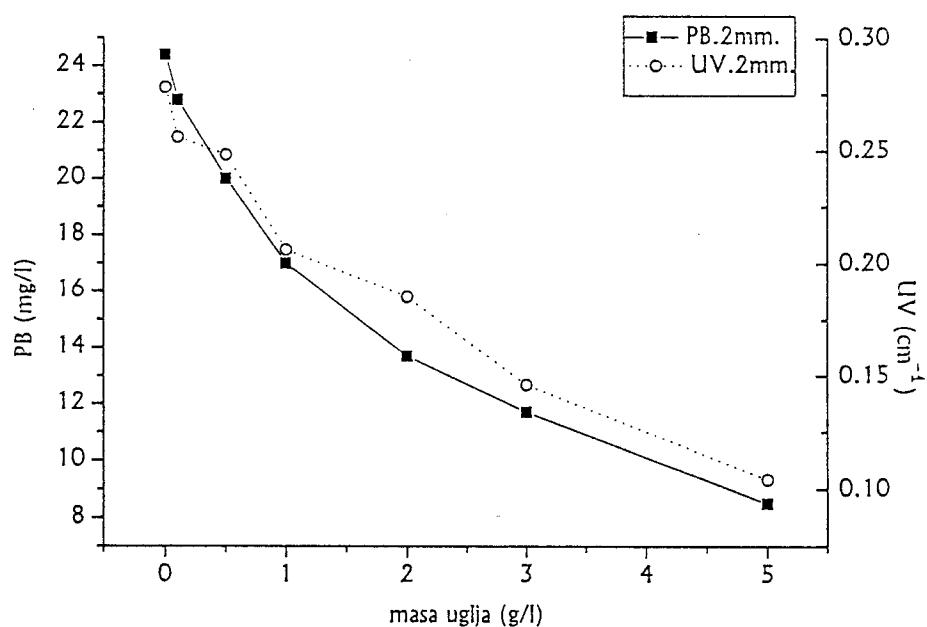
Vrednosti na ovaj način dobijenih parametara date su u tabeli 8.

Tabela 8. Freundlich-ovi i Langmuir-ovi adsorpcioni parametri za fenol, organske materije iz dunavske vode i prirodne organske materije iz podzemne vode na aktivnim ugljevima od antracita

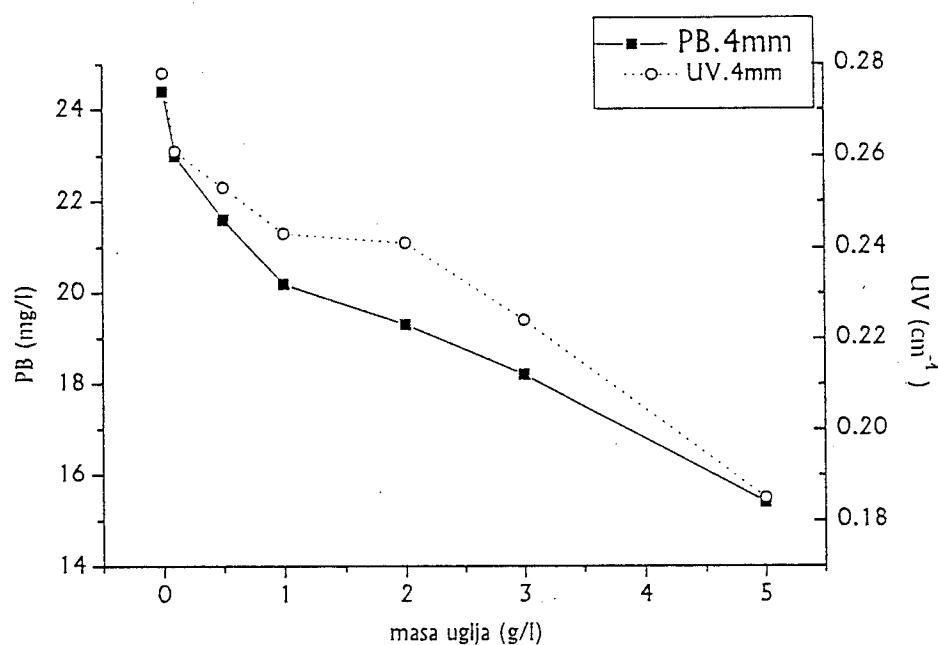
SUPSTANCA	AU granulacije	PARAMETAR				
		k	1/n	R _F	a _{max} (mg/g)	R _L
FENOL	2 mm	1,166	0,410	0,987	3,546	0,986
	4 mm	0,634	0,331	0,969	1,618	0,982
ORGANSKE MATERIJE IZ DUNAVSKE VODE	2 mm	0,036	1,655	0,809	-	-
	4 mm	4,45·10 ⁻⁴	3,501	0,984	-	-
PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE IZ PODZEMNE VODE	2 mm	0,109	1,516	0,962	-	-
	4 mm	2,33·10 ⁻⁶	4,821	0,887	-	-

Iz dobijenih rezultata se vidi da je adsorpcioni kapacitet aktivnog uglja od antracita veoma nizak. Najveći kapacitet ugalj je pokazao za adsorpciju fenola. Ugalj granulacije 2 mm adsorbuje 2,2 puta više fenola od uglja granulacije 4 mm. Iz vrednosti konstanti vidi se da ugalj granulacije 2 mm pokazuje i određeni kapacitet za adsorpciju prirodnih organskih materija iz podzemne vode i organskih materija iz dunavske vode, ali dosta niži. Ugalj granulacije 4 mm značajno zaostaje po svom kapacitetu kod adsorpcije organskih materija.

Na slikama 19 i 20 prikazana je zavisnost permanganatnog broja i UV apsorbancije od količine uglja za slučajeve adsorpcije prirodnih organskih materija iz podzemne vode.



Slika 19. Zavisnost permanganatnog broja i UV apsorbancije od količine aktivnog uglja od antracita granulacije 2 mm



Slika 20. Zavisnost permaganatnog broja i UV apsorbancije od količine aktivnog uglja od antracita granulacije 4 mm

Uočava se dobro slaganje između vrednosti permanganatnog broja i UV apsorbancije i mali efekat uklanjanja prirodnih organskih materija.

5. ZAKLJUČAK

U radu su ispitivane adsorpcione karakteristike aktivnih ugljeva proizvedenih od domaćeg antracita. Aktivni ugljevi od antracita granulacije 2 mm i 4 mm imaju visok sadržaj pepela (9,00 i 9,70 %) i vlage (19,20 i 20,75 %) i male vrednosti jodnih brojeva (725 i 670 mg/g).

Ispitivanja adsorpcionih karakteristika aktiviranih ugljeva u statičkim uslovima su pokazala da oni pokazuju najveći kapacitet za adsorpciju fenola. Adsorpcioni kapaciteti proizvedenih aktivnih ugljeva za adsorpciju organskih materija iz dunavske vode i prirodnih organskih materija iz podzemne vode su značajno niži.

6. LITERATURA

- 1) APHA-AWWA-WPCF (1989) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th edition, American Public Health Association, Washington
- 2) Đaković Lj. (1962) Koloidna hemija, Naučna knjiga, Beograd
- 3) Hassler J.W. (1974) Activated Carbon, Chemical Publishing, New York
- 4) Mc Guire M.J. and Suffet I.H.(Ed) (1983) Treatment of Water by Granular Activated Carbon, Adv. in Chem., Ser., No 202.Amer.Chem.Soc.Washington
- 5) Putanov P. (1972) Osnovi fizičke hemije, II deo, Tehnološki fakultet, Novi Sad
- 6) R.G.Rice, G.W.Miller, C.M.Robson, W.Kuhn (1978) In Carbon Adsorption Handbook, P.N.Cheremisinoff, F.Ellerbusch, (Ed), Ann Arbor, Sci., Ann Arbor, Mich.
- 7) Rich L.G. (1963) Unit Processes of Sanitary Engineering, John Willey and Sons, Inc., New York
- 8) Smisek M., Černí S. (1970) Active Carbon, Elsevier Publ., Amsterdam
- 9) Sontheimer H., Crittenden J.C., Summers R.S. (1988) Activated Carbon for Water Treatment (2nd Ed.) DVGW Forschungstelle am Engler Bunte Institut der Univ. Karlsruhe
- 10) Suffet I.R. and Mac Carthy P. (Ed) (1989) Aqatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants, Adv. in Chem. Ser., No 219 Chap 33 , Amer. Chem. Soc., Washington
- 11) Suffet I.R., Mc Guire M. (1983) Treatment of Water by Activated Carbon, ACS Publ., Philadelphia
- 12) Weber Jr.W.J. (1972) Phisicochemical Processes for Water Quality Control John Willey and Sons, Inc., New York

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj :

RBR

Identifikacioni broj :

IBR

Tip dokumentacije : Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa : Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada : Diplomski rad

VR

Autor : Dario B. Jovišić

AU

Mentor : Dr Zagorka Tamaš

MN

Naslov rada : Ispitivanje adsorpcionih osobina aktivnih ugljeva proizvedenih od antracita iz Vrške Čuke

NR

Jezik publikacije : Srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda : Srpski

JI

Zemlja publikovanja : Jugoslavija

ZP

Uže geografsko područje: Srbija

UGP

Godina : 1997

GO

Izdavač : Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa : Novi Sad , Trg Dositeja Obradovića 3

MA

Fizički opis rada :

(broj poglavlja / strana / lit.citata / tabela / slika / grafika / priloga)

FO

Naučna oblast : Hemija

NO

Naučna disciplina : Zaštita životne sredine

ND

Predmetna odrednica / Ključne reči : Aktivni ugalj , adsorpcija , fenol , organske materije

PO

UDK :

Čuva se : Prirodno-matematički fakultet, Hemija, Novi Sad

ČU

Važna napomena : Nema

VN

Izvod : U radu su ispitivane adsorpcione karakteristike aktivnih ugljeva proizvedenih od domaćeg antracita. Ispitivanja u statičkim uslovima pokazala su da ti aktivni ugljevi poseduju najveći kapacitet za uklanjanje fenola, a adsorpcioni kapaciteti za adsorpciju organskih materija iz dunavske vode i prirodnih organskih materija iz podzemne vode su značajno niži.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća :

DP

Datum odbrane :

DO

Članovi Komisije : Predsednik : Dr Elvira Karlović , vanredan profesor
Član : Dr Ljiljana Čonkić , docent
Član : Dr Zagorka Tamaš , vanredan profesor

KO

Mentor : Dr Zagorka Tamaš