

Adsorpcija octene kiseline na aktivni ugljen u koloni

Prebeg, Teodora

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:187746>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Teodora Prebeg

ADSORPCIJA OCTENE KISELINE NA AKTIVNI UGLJEN U KOLONI

ZAVRŠNI RAD

Mentor: doc.dr.sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc.dr.sc. Davor Dolar

prof.dr.sc. Mirela Leskovic

prof.dr.sc. Danijela Ašperger

Zagreb, rujan, 2019.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u akad. god. 2018./2019.

Posebnu zahvalu željela bih uputiti mentoru, doc.dr.sc.D.Dolaru na uloženom trudu, vremenu i nesebičnoj pomoći, kako u izvođenju eksperimenta, tako i u pisanju ovog rada. Također, zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na neizmjernoj podršci.

SAŽETAK RADA

Adsorpcija je industrijski važan separacijski proces koji se opisuje transportom atoma, iona ili molekula fluida do krutine velike specifične površine, i potom, selektivnim vezanjem za nju. Adsorpcija je od velikog značaja baš zbog selektivnosti vezanja tvari iz fluida jer će se na taj način ukloniti neželjena tvar iz produkta ili će se željena koncentrirati. U ovom je procesu adsorbat tvar koja će se vezati na površinu, a adsorbens krutina na koju će se tvar vezati. Jedan od najkorištenijih adsorbensa je aktivni ugljen, a takav status ima, između ostalog, zbog svoje velike specifične površine i niske cijene koštanja, a zbog svoje nepolarne površine pogodan je za adsorpciju nepolarnih organskih molekula iz vode.

Cilj ovog rada je razmatranje kako protok, koncentracija i visina stupca granuliranog aktivnog ugljena (GAC) utječu na adsorpciju otopine octene kiseline na aktivni ugljen u koloni. Provedena je šaržna adsorpcija kako bi se dobila Freundlich-ova adsorpcijska izoterma, a potom se provodio eksperiment u koloni s kontinuiranim protokom i fiksnim slojem granuliranog aktivnog ugljena.

Rezultati eksperimenta prikazani su krivuljama proboja, odnosno grafičkom ovisnošću omjera početne i koncentracije na izlazu iz kolone o volumenu obrađene otopine, te njihovom međusobnom usporedbom. Iz dobivenih rezultata moglo se zaključiti da povoljan utjecaj na adsorpciju ima porast koncentracije, visine kolone i protoka.

Ključne riječi:

Adsorpcija, adsorbens, adsorbat, aktivni ugljen, selektivnost, izoterme, krivulje proboja, octena kiselina

ABSTRACT

Adsorption is a separation process of high importance for industry, and is described as ion, atom or fluid molecule transport to the surface of solid material with high specific surface area, and selectively bonding to it. The main reason why this process is so important is due to its selectivity for binding from fluids. That way it is possible to remove unwanted chemical substances from products or to concentrate wanted substances. In this process, adsorbate is the substance that will bond to surface, and adsorbent is solid material on whose surface will it bond. One of the most used adsorbents is active carbon, and that is due to its high surface area and low cost. Activated carbon is suitable for adsorption of nonpolar organic compounds from water due to its nonpolar surface.

In this research, the main goal was to observe the impact of flow rate, concentration and height of granulated active carbon (GAC) on adsorption of acetic acid from aqueous solution. Batch adsorption has been done and so provided Freundlich adsorption isotherm. Afterwards, continuous adsorption process was performed in column with active carbon.

Results are given as breakthrough curves, or precisely, by graphical dependency of ratio of inflow and outflow concentration and the volume of the outlet solution, and their comparison. Given results show favorable influence of higher concentration, larger amount of active carbon, and bigger flow rate.

Keywords:

Adsorption, adsorbent, adsorbate, active carbon, selectivity, isotherms, breakthrough curves, acetic acid

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO..... | 2 |
| 2.1. Adsorpcija | 2 |
| 2.1.1. Energija adsorpcije | 3 |
| 2.1.2. Podjela adsorpcije..... | 4 |
| 2.1.2.1. Fizikalna adsorpcija..... | 4 |
| 2.1.2.2. Kemisorpcija | 5 |
| 2.1.3. Adsorpcijska ravnoteža | 5 |
| 2.1.4. Adsorpcijske izoterme | 5 |
| 2.1.4.1. Freundlich-ova izoterma..... | 6 |
| 2.1.4.2. Langmuir-ova izoterma | 7 |
| 2.1.4.3. BET izoterma | 7 |
| 2.1.5. Klasifikacija adsorpcijskih izotermi | 8 |
| 2.1.5.1. Tip I..... | 9 |
| 2.1.5.2. Tip II..... | 9 |
| 2.1.5.3. Tipovi III i V | 9 |
| 2.1.5.4. Tip IV | 9 |
| 2.2. Adsorbensi..... | 10 |
| 2.2.1 Podjela adsorbensa | 10 |
| 2.3. Aktivni ugljen..... | 10 |
| 2.3.1. Priprava aktivnog ugljena..... | 11 |
| 2.3.2. Struktura aktivnog ugljena | 11 |
| 2.4. Adsorpcija iz otopine na aktivnom ugljenu..... | 13 |
| 2.5. Adsorpcija iz otopine u koloni | 14 |
| 2.6. Adsorpcija organskih molekula iz vodene otopine na aktivnom ugljenu..... | 15 |
| 2.7. Adsorbat; octena kiselina | 16 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 17 |
| 3.1. Određivanje adsorpcijske izoterme | 17 |
| 3.1.1. Postupak rada | 17 |
| 3.1.2. Primjer računa | 17 |
| 3.2. Adsorpcija u koloni | 18 |
| 3.2.1. Postupak rada | 18 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 22 |
| 4.1. Freundlich-ova izoterma octene kiseline..... | 22 |

| | |
|--|----|
| 4.2. Krivulje proboja za konstantnu koncentraciju i protok te promjenjivu visinu kolone | 24 |
| 4.3. Krivulje proboja za konstantnu koncentraciju te promjenjiv protok i visinu kolone | 27 |
| 4.4. Krivulje proboja za stalnu visinu kolone od 20 cm te promjenjivu koncentraciju i protok | 32 |
| 4.5. Krivulja proboja S oblika | 36 |
| 5. ZAKLJUČAK | 37 |
| LITERATURA | 38 |
| ŽIVOTOPIS | 40 |

1. UVOD

Adsorpcija je proces koji počiva na interakcijama, odnosno privlačnim silama između površine adsorbensa i čestica u otopini ili plinu. Jedna od najvažnijih upotreba je za pročišćavanje voda, i to tako da na sebe selektivno veže štetne i nepoželjne tvari. Adsorpcija se nerijetko provodi na aktivnom ugljenu zbog njegove velike specifične površine i niske cijene koštanja, a zbog nepolarne površine, pogodna je za uklanjanje nepolarnih organskih tvari iz vodene otopine.

U ovom radu proučavana je adsorpcija octene kiseline iz vodene otopine na granuliranom aktivnom ugljenu (GAC) u koloni, odnosno utjecaji protoka i koncentracije otopine, te visine stupca GAC na adsorpciju.

2. OPĆI DIO

Zajedno s još preko 20 procesa, adsorpcija spada u komercijalno važne procese separacije, čiji je osnovni zadatak koncentrirati, pročistiti ili u potpunosti izdvojiti željenu tvar iz smjese. Separiranje je čovjeku poznato već tisućama godina; otparavanje morske vode kako bi dobili sol, ekstrakcija boja i mirisa iz cvijeća. Procesi separacije usavršavali su se kako se razvijala i industrija, no i potreba za njima je sve više rasla. Tako je adsorpcija plinova postala komercijalno korišten proces u 1920-ima, a adsorpcija iz kapljevite faze u 1960-ima. Adsorpcija, pored kromatografije i ionske izmjene, također spada u procese sorpcije koje opisuje selektivni transport čestica na površinu ili u masu krutine. [1]

2.1. Adsorpcija

Pojam procesa adsorpcije podrazumijeva atome, ione ili molekule fluida (kapljevine ili plina) koji difundiraju do površine porozne krutine velike specifične površine, i na nju se selektivno vežu. Pri tome je adsorbat tvar koja će se vezati na površinu, a adsorbens krutina na koju će se tvar vezati. Dakle, adsorpcija je separacijski proces u kojemu se separacija ostvaruje dodatkom faze, koja je u ovom slučaju porozna krutina. U proces ulazi kapljevita ili plinovita faza, iz koje će se adsorpcijom, odnosno selektivnim vezanjem na krutinu odvojiti neželjena tvar, i zatim izaći iz procesnog prostora kao gotov produkt ili otići u slijedeći stupanj procesa. Površina adsorbensa adsorpcijom, u određenom trenutku, postane u potpunosti zasićena pa ga je potrebno zamijeniti, ako se provodi šaržni ili semi-kontinuirani proces, ili podvrgnuti desorpciji u kojoj će se vezane čestice ukloniti s njegove površine, a adsorbens time regenerirati. Regeneracija se može provesti na nekoliko načina; tretiranjem vrućom parom, stripping metodom pri konstantnoj temperaturi i tlaku, izmjenom tvari koristeći kapljevину u kojoj je otopljena tvar koja će se lakše vezati za površinu od trenutno adsorbirane. Ako se provodi proces desorpcije, ciklički se izmjenjuje s adsorpcijom. [1]

Kako bi se proveo proces adsorpcije, potrebna je posuda ili reaktor cilindričnog oblika s fiksnim slojem praškastog ili granuliranog adsorbensa određene debljine kroz koji će strujati kapljevina ili plin. Ovaj separacijski proces može postići samo određeni stupanj separacije, ali ne može u potpunosti odijeliti tvari. Kako bismo odredili stupanj separacije, računa se faktor koji kvantitativno iskazuje koliko se neka tvar dobro ili loše separirala.

Adsorpcija se može provoditi na tri osnovna načina; šaržno, kontinuirano i semi-kontinuirano. Šaržni je proces takav da se određena količina fluida drži u kontaktu s fiksnim slojem adsorbensa određeno vrijeme, a zatim se faze odjeljuju. Kontinuirani tip karakterizira stalan dotok i odtok fluida uz kontinuirano dodavanje i uklanjanje adsorbensa. Semi-kontinuirana adsorpcija provodi se na fiksnom sloju adsorbensa uz kontinuiran dotok i odtok fluida, a adsorbens se zadržava u posudi sve do njegovog zasićenja. Ovaj tip je najteži za modeliranje jer zasićenje i koncentracija ovise o vremenu. [1]

Prilikom provođenja separacije adsorpcijom potrebno je obratiti pažnju na neke čimbenike jer neupitno utječu na proces. Najvažniji čimbenici ulazne struje su sastav otopine, protok, temperatura, tlak i agregatno stanje, dok su za izlaznu struju najvažniji podaci o željenoj čistoći produkta. Također, važno je uzeti u obzir termodinamiku procesa i transport tvari unutar posude ili reaktora, kolika je potrebna energija, dimenzioniranje procesa i je li on ekonomičan. Adsorpcija se smatra lakom za dimenzioniranje te joj je jedini zahtjev za višestupnjevitostu kada želimo provoditi desorpciju, odnosno regeneraciju adsorbensa. Pored svega navedenog, važna je i fazna ravnoteža pri određenom tlaku i temperaturi jer su separacije određene količinom i distribucijom neke tvari u dvije ili više faza, a distribucija je određena Gibbsovom energijom. Kada ona iznosi nula, sustav je u ravnoteži, a kada je negativnog predznaka, proces će se odvijati spontano. Suprotno tome, kada je Gibbsova energija pozitivna, potrebno je uložiti energiju kako bi se proces odvijao. [1]

2.1.1. Energija adsorpcije

Krutine na svojoj površini mogu imati nezasićene veze što doprinosi njihovoj potencijalnoj energiji, koju će pokušati smanjiti vežući atome, molekule i ione plinova ili kapljevina iz svoje okoline, pa će njihova koncentracija biti veća uz granicu faza nego u masi otopine ili plina. Iz toga slijedi da je adsorpcija spontan proces, popraćen padom energije sustava, a čestice, kada se adsorbiraju, imaju manje stupnjeva slobode nego kad nisu vezane na površinu, pa dolazi i do pada entropije. Navedene pojave opisuju se termodinamičkom jednadžbom Gibbsove energije;

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

gdje je $\Delta G / (\text{J mol}^{-1})$ promjena Gibbsove energije, $\Delta H / (\text{J mol}^{-1})$ promjena entalpije, $T / (\text{K})$ termodinamička temperatura, a $\Delta S / (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ promjena entropije. Uz poznavanje činjenice

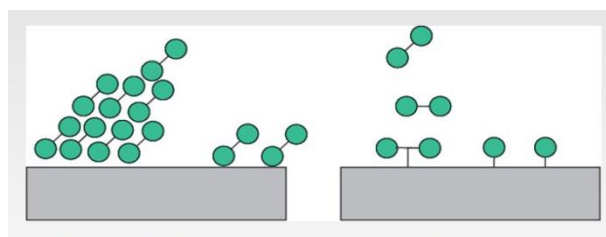
da je adsorpcija spontan proces, dakle Gibbsova energija procesa je negativna, iz navedene jednadžbe slijedi da i entalpija mora biti negativnog predznaka, odnosno da je adsorpcija egzoterman proces. Unatoč tome, postoje iznimke kada nije tako, na primjer adsorpcija vodika na željezu. Endotermni karakter ovog procesa uzrokuje porast entropije zbog pucanja vodik-odik veze. [2] Entalpija je važna termodinamička veličina dajući informacije iz kojih se da naslutiti tip adsorpcije, a može koristiti i za karakterizaciju površine. [1]

2.1.2. Podjela adsorpcije

Ovisno o vrsti i jačini sila koje uzrokuju adsorpciju, odnosno koje se javljaju između površine adsorbensa i molekule adsorbata, adsorpciju možemo podijeliti na fizikalnu adsorpciju i kemisorpciju. [2]

2.1.2.1. Fizikalna adsorpcija

Fizikalna adsorpcija uzrokovana je slabim međumolekulskim van der Waalsovima silama, zbog kojih se još i naziva van der Waalsova adsorpcija, slične onima prilikom kondenzacije plina i ne uzrokuju veliku promjenu elektronskog oblaka spojeva koje u vezi sudjeluju. [3] Prikaz ovog oblika adsorpcije ilustriran je na Slici 2.1. Zbog ekvivalentnosti sila fizikalne adsorpcije i kondenzacije, i toplina oslobođena adsorpcijom je ekvivalentna onoj koja se oslobađa kondenzacijom te uglavnom iznosi između $10\text{-}20\text{ kJ mol}^{-1}$. [2] Ovaj tip adsorpcije nije specifičan, što znači da će se bilo koja jedinka moći fizikalno vezati za površinu i to ju neće ni na koji način mijenjati u odnosu na molekulu iz mase plina ili otopine iz koje je došla. Prilikom fizikalne adsorpcije nije potrebna aktivacijska energija [3] zbog čega je stupanj adsorpcije visok i pri niskim temperaturama. No, u slučaju loše difuzije adsorbata, može se odvijati sporo i zahtijevati aktivacijsku energiju. Fizikalna adsorpcija može biti višeslojna, ako se primjene odgovarajući uvjeti. [2]



Slika 2.1. Prikaz fizikalne adsorpcije (lijevo) i kemisorpcije (desno) na aktivnoj površini [4]

2.1.2.2. Kemisorpcija

Prilikom kemisorpcije dolazi do sparivanja elektrona i tvorbe prave kemijske veze, koja je znatno jača od međumolekulskih interakcija, što se vidi i iz Slike 2.1. Zbog toga je i toplina oslobođena kemisorpcijom znatno veća nego kod fizikalne i iznosi od 40-400 kJ mol⁻¹. No, postoje i slučajevi u kojima između oslobođene topline kemijske i fizikalne adsorpcije nema velike razlike. Kemisorpcija zahtjeva aktivacijsku energiju i ovisna je o temperaturi pa zbog toga ponekad može biti vrlo spora. U nekim slučajevima, kada je površina izrazito reaktivna, i kemisorpcija može biti brza pri nižim temperaturama. [2] Vrlo je specifična te će se kemisorbirane čestice vezati samo na određenim mjestima i to u samo jednom sloju. [3]

Tip adsorpcije koji će se odvijati ovisi o prirodi adsorbensa i adsorbata, njihovim međusobnim interakcijama i o temperaturi pri kojoj se adsorpcija odvija. Također, moguće je da se odvijaju obje istodobno, samo u različitim udjelima. [2]

2.1.3. Adsorpcijska ravnoteža

Izloži li se površina krutine plinu, molekule plina zabijaju se u nju određenom brzinom prilikom čega se neke odbijaju, a neke vežu za površinu. Vezanje za površinu je u samom početku najbrže jer je čitava površina slobodna, no kako se ona zasićuje, adsorpcija se usporava, a desorpcija ubrzava sve do uspostavljanja ravnoteže, kada su brzine desorpcije i adsorpcije jednake. Dakle, kada se uspostavi ravnoteža, procesi i dalje teku, samo jednakim brzinama pa naizgled nema promjene u sustavu. Zbog toga govorimo o dinamičkoj ravnoteži. U slučaju krutine izložene kapljevini, postiže se dinamička ravnoteža između molekula kapljevite faze na površini adsorbensa i u masi otopine. Adsorpcijskoj ravnoteži može se pristupiti na nekoliko načina, ali je uvriježeni preko adsorpcijskih izoterma. [2]

2.1.4. Adsorpcijske izoterme

Osnovne informacije o adsorpcijskom procesu dobivaju se iz adsorpcijskih izoterma, koje su najčešća metoda određivanja ravnoteže adsorpcijskog sustava, te se većina može primijeniti na adsorpciju plinova i kapljevina. Specifične krivulje adsorpcijskih izoterma mogu nam dati informacije o interakcijama između adsorbata i adsorbensa te adsorpcijskom procesu. Jednadžbe adsorpcijskih izoterma mogu se dijeliti prema broju parametara na dvo-, tro- i petero-parametarske, a prema pretpostavci o debljini sloja na mono- i višeslojne. Među najpoznatije izoterme spadaju Langmuir-ova i Freundlich-ova koje su dvoparametarske i

pretpostavljaju monoslojnu adsorpciju, nakon njih slijede Brunauer-Emmett-Teller (BET) koja pretpostavlja višeslojnu adsorpciju i tro-parametarska je, zatim Dubinin-Serpinsky i još mnoge druge. [5] Za procese kemisorpcije važnu ulogu imaju Freundlich-ova i Langmuir-ova izoterma, dok BET i Dubinin imaju veliki značaj kod fizikalne adsorpcije plinova na poroznim ugljenima. [2]

Adsorpcijskim izotermama može se pristupiti teoretski na tri načina: statistički, termodinamički i kinetički. Kinetički pristup adsorpcijsku ravnotežu smatra dinamičkom, te trenutak u kojemu se javlja ravnoteža, onaj u kojemu su brzine adsorpcije i desorpcije jednake. [6] Statistički pristup smatra konstantu ravnoteže omjerom funkcija vakantnih mjesta, adsorbiranih molekula i molekula u plinovitom stanju. [2] Termodinamički pristup poslužio je kao baza za razvoj nekih modela izoterma, [6] te se razvija uglavnom na Gibbsovoj jednadžbi. [2]

2.1.4.1. Freundlich-ova izoterma

Empirijski je dobivena te nije ograničena primjenom samo na monoslojnu adsorpciju. Smatra da se adsorpcija odvija na heterogenoj površini na kojoj aktivna mjesta nisu iste energije, te da se adsorbat prvo veže na mjesta veće energije. [7] Međutim, ograničena je na primjenu samo pri srednjim vrijednostima tlaka para. Pri niskim tlakovima količina koja će se adsorbirati ovisi o tlaku, dok pri visokom tlaku ne ovisi. Pri srednjim će tlakovima količina koja će se adsorbirati ovisiti o eksponentu $1/n$ koji varira ovisno o tome pada li tlak ili raste, te se vrijednosti n kreću u intervalu od 1-10. Jednadžba pri srednjim tlakovima glasi:

$$\frac{V}{V_m} = bp^{1/n},$$

te je od velikog značaja za kemisorpciju. Za adsorpciju iz otopine, jednadžba vrijedi:

$$a = \frac{x}{m} = \alpha c^{1/n},$$

gdje je c ravnotežna koncentracija, a omjer adsorbirane tvari po gramu adsorbensa, n Freundlich-ova konstanta, dok α upućuje na kapacitet adsorpcije. Linearni oblik ove jednadžbe glasi:

$$\log a = \log \alpha + \frac{1}{n} \log c$$

Lineariziran oblik Freundlich-ove jednadžbe koristan je jer omogućava grafičko određivanje vrijednosti n i α . Graf se dobiva iscrtavanjem ovisnosti pravca $\log a$ i $\log c$, gdje su za određivanje navedenih vrijednosti važni nagib i odsječak pravca na y-osi. [2] Freundlich-ova izoterma smatra se najpogodnijom za opis adsorpcije iz vodenih otopina, pogotovo organskih adsorbata, te se za te sustave najčešće i koristi. [5]

2.1.4.2. Langmuir-ova izoterma

Najjednostavnija i najšire korištena teorijska izoterma, koristi se za fizikalnu i kemisorpciju, te pretpostavlja da je adsorpcija isključivo monoslojna te da se odvija na homogenoj površini na točno određenim mjestima- aktivnim mjestima. Između adsorbiranih molekula na aktivnim mjestima smatra da nema nikakvih interakcija te da su sva aktivna mjesta energetski jednaka. [5] Zbog pretpostavke o monosloju i aktivnim mjestima, uvodi pojam pokrivenosti površine, a jednadžba izoterme glasi:

$$V = V_{maks}\theta = V_{maks} \frac{bp}{1+bp},$$

gdje je θ pokrivenost površine adsorbensa adsorbatom, V volumen, p tlak, a b Langmuir-ova adsorpcijska ravnotežna konstanta. Langmuir-ova izoterma ima ograničenu primjenu zbog idealiziranih pretpostavki o homogenoj površini i neovisnosti topline adsorpcije o broju adsorbiranih molekula. Unatoč tome, poslužila je kao temelj za razvoj mnogih drugih modela. [2]

2.1.4.3. BET izoterma

Brunauer, Emmett i Teller razvili su teorijsku izotermu na temeljima Langmuir-ove, s glavnom razlikom u odnosu na Langmuir-ovu, da je adsorpcija višeslojna. Osnovna pretpostavka bila je da se Langmuir-ova teorija može primijeniti na sve slojeve, a Langmuir-ove pretpostavke koje su zadržali bile su homogenost površine, jednaka energija adsorpcije na svim aktivnim mjestima na površini adsorbensa, iz čega slijedi da je adsorpcijska entalpija neovisna o tijeku adsorpcije, odnosno broju adsorbiranih čestica. Također, kao i Langmuir, zanemaruju interakcije između adsorbiranih molekula. [5] Smatraju da je samo prvi sloj adsorbiranih molekula posljedica interakcija adsorbata i površine, dok su drugi i svaki slijedeći uzrokovani privlačnim silama između adsorbata, sličnim onima prilikom

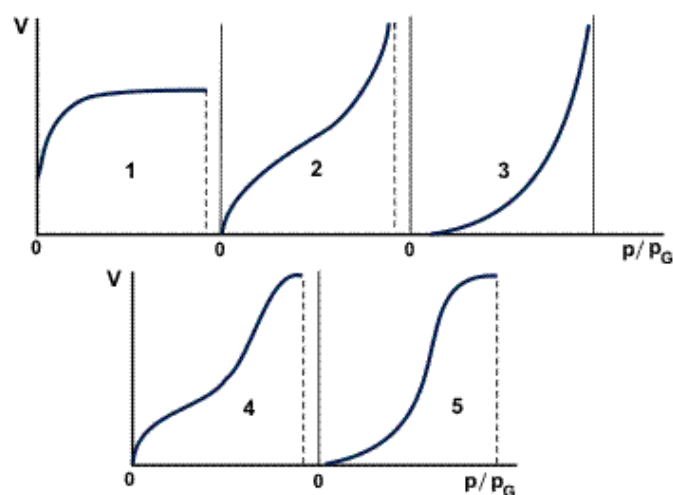
kondenzacije. Zbog toga pretpostavljaju da čestice u drugom i slijedećim slojevima imaju ista svojstva kao i u kapljevitom stanju. Smatraju da je za adsorpciju svakog slijedećeg sloja, prethodni baza, pa se time proširuje Langmuir-ova teorija aktivnih mjesta. Prema svim navedenim pretpostavkama izvedena je adsorpcijska izoterma čiji jednostavan oblik glasi:

$$V = \frac{V_m c p}{(p_0 - p) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_0} \right]}$$

gdje je V volumen plina pri standardnim uvjetima, V_m volumen adsorbiranog plina u jednom sloju, p parcijalni tlak, a c konstanta. BET jednadžba uglavnom se koristi za opisivanje adsorpcije iz plinovite faze, no u nekim slučajevima nije primjenjiva, i to kada su u pitanju mikroporozni adsorbensi. [2]

2.1.5. Klasifikacija adsorpcijskih izotermi

Adsorpcijskom izotermom smatra se svaka krivulja ovisnosti adsorbirane količine x i tlaka p kada je u pitanju plin, odnosno ravnotežne koncentracije c kada je u pitanju kapljevina, pri konstantnoj temperaturi. Do sada nije niti jedan matematički opis razvijen koji bi mogao obuhvatiti sve adsorpcijske procese. Ipak, postoje određene sličnosti između svih izotermi. Uočeno je da su sve izoterme linearne u području niskih tlakova i niskog stupnja adsorpcije. Dakle, pri niskim tlakovima, adsorpcija je proporcionalna tlaku, što je u skladu s Henry-jevim zakonom pa se taj linearni dio još naziva i područje Henry-jevog zakona. [2]



Slika 2.2. Prikaz pet osnovnih tipova krivulja adsorpcijske izoterme prema Brunaueru [8]

Postoji pet osnovnih tipova adsorpcijskih izotermi prema Brunaueru, čije oblike krivulja možemo vidjeti na Slici 2.2.

2.1.5.1. Tip I

Izoterme Tip I prepoznatljive su po platou koji je gotovo horizontalan. To nam upućuje da adsorpcija ovog tipa poprima konačnu vrijednost. Uvjet koji uzrokuje pojavu ovakvog oblika krivulje je adsorbens vrlo finih mikropora, koje su toliko malene da se polja privlačnih sila s nasuprotnih zidova pora preklapaju i mogu dovesti do gotovo potpune pokrivenosti pora adsorbensa, pogotovo pri niskim relativnim tlakovima. Pojava krivulje izoterme prvog tipa karakteristična je za kemisorpciju, no opisuje i neke fizikalne adsorpcije, te se opisuje Langmuir-ovom izotermom. [2]

2.1.5.2. Tip II

Tip II karakterizira dugi rastući linearni dio nakon tzv. „koljena“ koje se smatra točkom B, u kojoj je monosloj u potpunosti formiran, što je i dokazano primjenom BET jednadžbe. Daljnji rast krivulje upućuje na višeslojnu adsorpciju koju ovaj tip opisuje. Ponekad je teško odrediti koljeno krivulje, pa dolazi do odstupanja od stvarne vrijednosti kapaciteta adsorpcije i one dobivene BET jednadžbom. [2]

2.1.5.3. Tipovi III i V

Sličnost krivulja izotermi ova dva tipa je u konkavnosti prema osi tlaka. Razlika je u tome što za Tip III konkavnost traje duž cijele krivulje, a kod tipa V dolazi do pojave platoa pri visokim relativnim tlakovima. Konkavnost upućuje da je adsorpcija u početku spora, a zatim se ubrzava. Za Tip III se još kaže da je nepoželjna jer tek pri visokim tlakovima adsorpcija ima relevantan doseg. Smatra se da su uzrok tome jače interakcije između molekula adsorbensa koje će snažnije privlačiti molekule za formaciju drugog i viših slojeva, nego što je između adsorbensa i adsorbata, pa je formacija prvog sloja spora. Uglavnom se opisuju BET jednadžbom, ali za Tip III ju je potrebno modificirati. [2]

2.1.5.4. Tip IV

U svom početku, krivulja izoterme je vrlo slična Tipu II, no pri višim tlakovima, nagib počinje opadati do pojave platoa. To upućuje na popunjavanje većih pora kapilarnom kondenzacijom pa se adsorpcija usporava, a pojava ovakve krivulje izoterme implicira na

postojanje mezopora u adsorbensu. Razvoj teorije kapilarne kondenzacije proizašao je iz ovog tipa adsorpcijske izoterme. [2]

2.2. Adsorbensi

Sve krutine imaju određenu energiju površine zbog koje će se mali broj molekula plinova i kapljevina za nju vezati, no kako bi se neka krutina mogla koristiti kao adsorbens, mora moći na sebe selektivno vezati atome, molekule ili ione. Kako bi to mogla, mora imati veliku specifičnu površinu, odnosno velik omjer površine i volumena, što je najčešće posljedica mikroporozne strukture krutine koja može iznositi od 30-85%. Pore se mogu klasificirati u tri skupine; mikropore, manje od 20 Å, mezopore 20-500 Å i makropore veće od 500 Å. [1]

2.2.1 Podjela adsorbensa

Najčešće korišteni adsorbensi su aktivni ugljen, zeoliti i ugljeni molekularnog sita te aktivne glinice. Posljednje se uglavnom koriste za uklanjanje vlage iz plinova jer im je kapacitet površine umjeren, no za ovu svrhu dovoljan. Dobivaju se uklanjanjem vode iz hidratizirane koloidne glinice. Ugljen molekularnih sita ima manje promjere pora od onih u aktivnog ugljena, pa se zbog toga i koristi za finije separacije. Zeoliti molekularnih sita imaju stehiometriju formule jedinične ćelije $M_{x/m}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]_zH_2O$ gdje je M kation alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala, a z broj molekula vode u jediničnoj ćeliji. Sita ovog adsorbata formiraju se uklanjanjem molekule vode iz jedinične ćelije, pa zbog toga nastaju otvori jednakih veličina i oblika što omogućuje veliku selektivnost. Manje važni, polimerni adsorbensi obično su sferični i dobivaju se polimerizacijama različitih monomera, ovisno o tome hoće li služiti za adsorpciju polarne ili nepolarne komponente u smjesi. [1]

2.3. Aktivni ugljen

Aktivni je ugljen materijal sačinjen većinski od ugljika, te se razlikuje od elementarnog ugljika po tome što može imati oksidirane atome na svojoj površini. Podrazumijeva sve materijale od ugljena koji imaju veliku specifičnu površinu, vrlo razvijenu poroznost, mikrokristalnu strukturu i površinu koja se može modificirati vezanjem različitih

funkcionalnih skupina. [9] Uglavnom su u granuliranom (GAC) i praškastom (PAC) obliku, a mogu biti i u obliku niti, trake i sferični te se takvi koriste za specifične primjene. Glavna razlika granuliranog i praškastog ugljena, koja će odrediti koji je adekvatniji za primjenu je ta, da granulirani imaju veliku unutarnju površinu i male pore, dok praškasti imaju malenu unutarnju površinu i velike pore. 85-95% aktivnog ugljena čini ugljik, a osim njega, mogu biti prisutni i kisik, vodik, dušik i sumpor. Koliki će biti udio kojeg elementa, odnosno koji su sve elementi prisutni u aktivnom ugljenu, ovisi o sirovini iz koje je dobiven i procesu dobivanja. Najčešće uočen sastav aktivnog ugljena ima 88% ugljika, 6-7% kisika koji u teoriji može varirati od 1-20%, 1% sumpora, 0,5% vodika i dušika. Ostatak otpada na pepeo i ostale anorganske spojeve. [2]

2.3.1. Priprava aktivnog ugljena

Aktivni se ugljen može pripremati postupkom koji se sastoji od četiri osnovne operacije: piroliza, fizikalna i kemijska aktivacija te karbonizacija. Karbonizacija i aktivacija parom i ugljikovim dioksidom pri visokim temperaturama spadaju u proces fizikalne aktivacije, dok se kemijska aktivacija može provesti i pri sobnoj temperaturi koristeći reagensne poput natrijeva hidroksida, fosforne kiseline i drugih. Problemi kod kemijske aktivacije su što zaostaju nečistoće reagensa u aktivnom ugljenu i porast cijene procesa zbog dodatnih kemikalija u procesu. [10] Uvjeti procesa priprave i sirovina iz koje se dobivaju, određuju svojstva aktivnog ugljena. Pa se tako za vrijeme pirolitičkog raspada sirovine većina heteroatoma, kao što su kisik, sumpor, dušik i vodik, eliminira u obliku plinovitih produkata. Zaostali atomi grupiraju se u nasumično umrežene aromatične listove, ostavljajući intersticije između listova i na taj način formiraju poroznu strukturu. Za vrijeme aktivacije, iz intersticija se oslobađaju ugljični spojevi i preostali ugljik koji se nije vezao u aromatične listove, te time povećava veličinu i broj pora koje su različitih oblika. [2] Sirovine koje se mogu koristiti za pripravu aktivnog ugljena su svi materijali bogati ugljikom, a najčešće se koristi drvo i ljuske koštunica. [11]

2.3.2. Struktura aktivnog ugljena

Za vrijeme procesa karbonizacije, dolazi do formiranja mikrokristalita u aktivnom ugljenu, i to tako da se aromatični listovi slažu paralelno jedan uz drugi ili nasumično dajući

mikrokristalite koji imaju slučajnu orijentaciju. Shematski prikaz nasumične slagaline aromatskih listova može se vidjeti na Slici 2.3.a. Za razliku od grafita, međuslojni razmak je veći, a slojevi su manje uređeni zbog prisutnih heteroatoma i vakancija. Kada je prisutan kisik vezan za ugljik, dolazi do višeg stupnja umreženja mikrokristalita, koji tada pokazuju veću tvrdoću i bolje razvijenu mikroporoznost koja je postojana i pri višim temperaturama, nego u slučaju slabije umreženih kristalita koji nemaju oksidne skupine na površini i skloniji su prelasku u grafitnu strukturu. [2]

Dobro razvijenu mikroporoznu strukturu i relativno nisku gustoću imaju aktivni ugljeni s nasumičnom orijentacijom mikrokristalita, dok veličina i struktura pora ovise o sirovini i procesu karbonizacije. Shematski prikaz hipotetskog rasporeda pora može se vidjeti na Slici 2.3.b.

Oko 95% ukupne površine aktivnog ugljena otpada na specifičnu površinu mikropora, čiji je volumen uglavnom između $0,15$ i $0,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Efektivni radijus mikropora manji je od 2 nm , te se adsorpcija u njima odvija popunjavanjem volumena bez kapilarne kondenzacije. Energija adsorpcije kod ovih pora mnogo veća nego kod mezo- ili makropora.

Manje od 5% ukupne površine aktivnog ugljena otpada na mezopore ili tranzicijske pore, efektivnog radijusa od $2\text{-}50 \text{ nm}$ i volumena između $0,1$ i $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Karakterizirane su kapilarnošću jer se ovaj tip pora ponaša kao cjevovod za adsorbat koji vodi do mikropora, a pri višim relativnim tlakovima se popunjavaju adsorbatom uz prisustvo kapilarne kondenzacije.

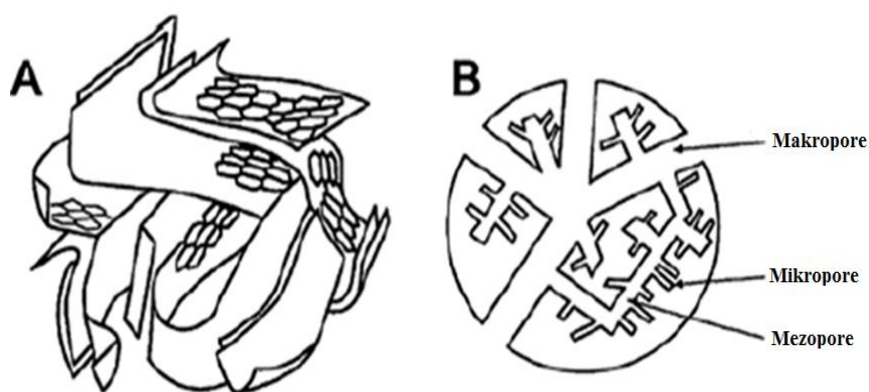
S manje od 0,5% ukupne površine, makropore nisu od velike važnosti za adsorpciju. Zbog svoje veličine uglavnom služe samo kao transportni kanali kako bi adsorbat došao do mikropora u dubini aktivnog ugljena, a pri tome se ne popunjavaju kapilarnom kondenzacijom. Efektivni radijus uglavnom varira od 500 do 2000 nm , a volumen iznosi od $0,2$ do $0,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Oblike pora jako je teško odrediti, no budući da oblik nema veliki utjecaj na adsorpciju, pretpostavlja se da su sve pore cilindrične. [2]

Zbog svoje strukture s pravilnim homogenim i nepolarnim plohama, sačinjenim od aromatskih prstenova, reaktivnost na plohama je izrazito mala, dok je reaktivnost na rubovima ili mjestima defekata do oko 20 puta veća. [2] Iz navedenog vidimo da struktura utječe na reaktivnost, no osim nje, važnu ulogu ima i kemijska struktura. Zbog nasumične orijentacije i

nesavršenosti aromatskih listova, prisutne su nezasićene veze i nespareni atomi koji predstavljaju aktivne centre koji imaju veću potencijalnu energiju te određuju reaktivnost površine, njezine reakcije i katalitička svojstva. [1] Na aktivna mjesta vezani su različiti atomi ili skupine što je dokazano difrakcijom X-zraka.

Aktivni se ugljen koristi za plinovite sustave u granuliranom obliku, a oko 80% ga se koristi za adsorpciju iz tekuće faze gdje se koristi u granuliranom i praškastom obliku, te adsorpcija iz vodene faze sve više dobiva na značaju. [2]



Slika 2.3.a) Prikaz nasumične slagaline aromatskih listova u aktivnom ugljenu. b) shema rasporeda makro-, mezo- i mikropora u aktivnom ugljenu. [12]

2.4. Adsorpcija iz otopine na aktivnom ugljenu

Binarna homogena otopina sastoji se od dvije komponente, jedna je tvar otapalo a druga otopljena tvar. Upravo činjenica da u otopini uvijek egzistiraju barem dvije komponente koje se mogu adsorbirati glavna je razlika između adsorpcije iz plinovite i kapljevite faze. [13] Za razrijeđene se otopine pretpostavlja da će se adsorbirati samo otopljena tvar i da će samo zbog toga doći do promjene u masi otopine, [2] odnosno kompozicija molekula adsorbirane tvari različita je na adsorbensu i u masi otopine. [1]

Između otopljene tvari u otopini i na površini adsorbensa uspostavlja se dinamička ravnoteža. Kako bi se ravnoteža što bolje opisala, prikupljaju se eksperimentalni podaci pri različitim koncentracijama i konstantnoj temperaturi koji se zatim prikazuju grafički kao ovisnost adsorbirane količine o promjeni koncentracije komponenata u otopini, a dobivena krivulja naziva se adsorpcijska izoterma.

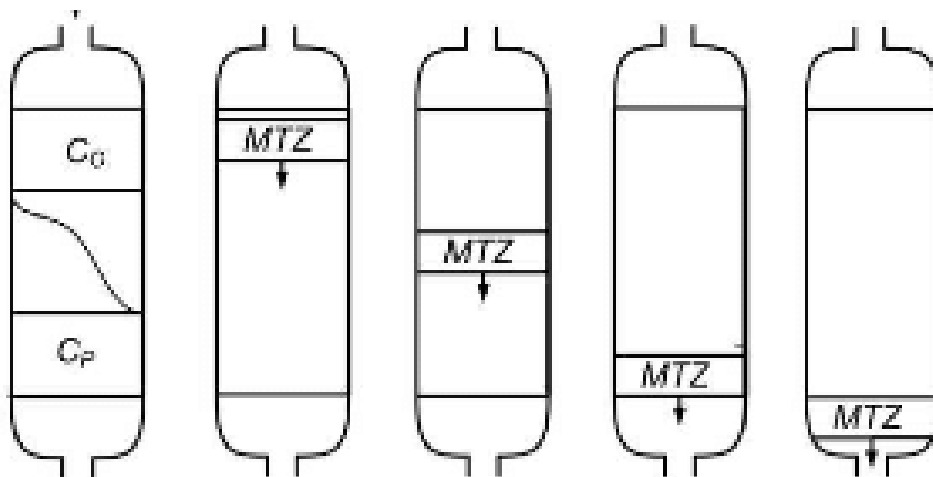
Vrlo je teško dobiti točne informacije o adsorpciji iz kapljevite faze, pa se većina istraživanja usmjerava upravo na adsorpcijske izoterme koje mogu objasniti neke od utjecaja na proces adsorpcije. Uočeno je kako adsorpcija ovisi o svojstvima adsorbirane tvari, njihovoj molekularnoj masi, veličini, obliku, polarnosti i topivosti, ovisi i o svojstvima i strukturi površine adsorbensa, te ovisi i o eksperimentalnim uvjetima kao što su temperatura, pH i koncentracija. [2] Uočeno je da je ovisnost adsorpcije o koncentraciji proporcionalna, odnosno kako raste koncentracija, raste i stupanj adsorpcije, dok je ovisnost o temperaturi obrnuto proporcionalna, dakle porastom temperature opada adsorpcija. Uočeno je, također, kako topljivost utječe na adsorpciju. Ako je tvar dobro topiva, znači da su jake interakcije između otapala i otopljene tvari pa je u tom slučaju adsorpcija slabija nego što je za slabije topivu tvar. Ovisno o navedenim utjecajima, adsorpcija može biti izuzetno brza ali i vrlo spora, pa tako ponekad može trajati i satima. [2]

2.5. Adsorpcija iz otopine u koloni

Kapljevita faza struji odozgo u posudi, gdje se na dnu nalazi fiksni sloj, kroz čiju poroznu strukturu kapljevina prolazi kao kod gravitacijske filtracije s vrlo kompleksnim nasumičnim putanjama, te se na dnu odvodi iz posude. [14] Fiksni sloj označava sloj granuliranog aktivnog ugljena ili nekog drugog adsorbensa na dnu cilindrične posude određenog promjera. [15] Kapljevita faza određene koncentracije otopljene tvari ulazi u kolonu na vrhu pri određenom protoku. Ovakvim načinom provođenja procesa, reducira se razlika u koncentraciji otopljene tvari u struji kapljevite faze uzrokovana otporima transportu. [1] Otopljena tvar dolazi do aktivnih mjesta na adsorbensu i adsorbira se sve do zasićenja njegove površine, tada pridošle neadsorbirane čestice otopljene tvari struje dalje kroz porozan sloj do slijedećih nezasićenih aktivnih mjesta kako bi se adsorbirale. Kada su svi dijelovi fiksnog sloja zasićeni, čestice otopljene tvari izlaze iz kolone. [15] Za idealizirani slučaj u kojemu su zanemarivi otpori transportu, nije potrebno vrijeme da bi se uspostavila ravnoteža, a to uzrokuje formaciju adsorpcijske fronte koja se kreće konstantnom brzinom kroz fiksni sloj. [1]

Fiksni sloj može se podijeliti u dvije zone; prva je gornji tok u kojemu je koncentracija otopljene tvari jednaka koncentraciji ulazne otopine, a adsorbens je zasićen otopljenom tvari. Druga je zona donji tok i izlaz otopine, gdje je koncentracija otopljene tvari u otopini manja nego na ulazu u posudu, a na adsorbens nisu vezane čestice otopljene tvari. Adsorpcijska zona

granica je navedene dvije zone te doseže kraj fiksnog sloja nakon određenog vremena koje se zove vrijeme proboja. [15] Koncentracija otopine na ulazu i izlazu je tada jednaka, a daljnja adsorpcija nije moguća jer je dosegnut kapacitet adsorpcije. [1] Shematski prikaz pomicanja adsorpcijske zone prikazan je na Slici 2.5. Kako bi se procesi modelirali, računa se duljina zone gornjeg toka ili aktivne zone te kapacitet adsorpcije iz podataka dobivenih eksperimentalno. Također važno je odrediti odgovarajući protok budući da je adsorpcija direktno povezana s vremenom kontakta adsorbensa i otopine. [14]



Slika 2.5. Shematski prikaz kretanja adsorpcijske zone kroz fiksni sloj GAC-a. MTZ označava adsorpcijsku zonu (eng. *mass transfer zone*), c_0 koncentraciju ulazne otopine, c_p koncentraciju otopine na izlazu iz kolone. [16]

Komponente otopljene tvari transportiraju se kroz otopinu do površine adsorbensa. Otopina struji kroz fiksni sloj adsorbensa pri čemu se prijenos tvari kroz intersticije sloja ostvaruje konvekcijom. Zatim, dolazi do međufaznog transporta otopljene tvari iz mase otopine do same površine čestica adsorbensa gdje se nalazi stacionarna faza kapljevine. Kada je otopljena tvar došla na adsorbens, difundira unutar kapljevine u porama adsorbensa, odnosno duž površine unutrašnjih pora. Koncentracija i temperatura, odnosno njihov gradijent utječu na transport čestica. [1]

2.6. Adsorpcija organskih molekula iz vodene otopine na aktivnom ugljenu

Organske molekule otopljene u vodi mogu biti polarne i nepolarne, pa je zbog toga priroda interakcija složena. Važnu ulogu imaju i polarne i disperzne sile, gdje se

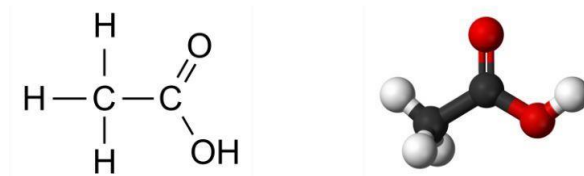
nelektrostatske sile javljaju zbog disperznih i hidrofobnih interakcija, a elektrostatske i elektron donor-akceptor interakcije zbog ioniziranih komponenti. Na interakcije između adsorbensa i adsorbata utječu veličine molekula adsorbata, veličine pora adsorbensa, a presudnu ulogu ima kemija površine aktivnog ugljena, odnosno naboj površine. No njena uloga nije jedina, pa će tako, na primjer, neka molekula biti adsorbirana ne samo zato što postoje privlačne sile između nje i površine, već i zato što postoje odbojne sile između molekule i otapala. [13]

Neizostavan utjecaj na adsorpciju organskih molekula opisuje Traubeovo pravilo koje kaže kako se pravilnost svojstava homolognog niza može primijeniti i na njihovo ponašanje u doticaju s krutinama. Freundlich je uočio da je adsorpcija, odnosno interakcija organske molekule i površine adsorbensa, to jača, kako se penjemo u homolognom nizu. [2]

2.7. Adsorbat; octena kiselina

Octena kiselina uvriježeno je ime za etansku kiselinu koja spada u alifatske karboksilne kiseline s funkcionalnom skupinom $-\text{COOH}$, čiju strukturu možemo vidjeti na Slici 2.6. Ima molekulsku masu $60,05 \text{ g mol}^{-1}$ i temperaturu vrelišta $118 \text{ }^\circ\text{C}$, te je pri sobnoj temperaturi u tekućem stanju. Podaci iz tablica upućuju da je u potpunosti topljiva u vodi jer s molekulom vode stvara vodikove veze. Smatra se polarnom molekulom zbog polarne funkcionalne skupine koja je hidrofilna. Alifatski je lanac u pravilu hidrofoban, ali u slučaju octene kiseline je prekratak da bi taj efekt došao do izražaja.

Može disocirati u vodenim otopinama dajući jedan H^+ ion, te zaostaje karboksilatni ion. Konstanta disocijacije octene kiseline iznosi $K_a=1,76 \cdot 10^{-4}$ što ju svrstava u srednje do slabe kiseline. [17]



Slika 2.6. Struktura molekule octene kiseline [18]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Istraživanje se sastojalo od određivanja izoterme (šaržna adsorpcija) i ispitivanja utjecaja visine kolone, protoka i koncentracije otopine octene kiseline u kontinuiranoj kolonskoj adsorpciji.

3.1. Određivanje adsorpcijske izoterme

Za određivanje adsorpcijske izoterme koristila se kupelj za termostatiranje, automatska bireta, tehnička vaga s točnošću 0,01 g, tikvice s okruglim dnom od 250 mL, reagens boce, otopina octene kiseline (98%, Lachner, Češka Republika), granulirani aktivni ugljen, natrijev hidroksid ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$).

3.1.1. Postupak rada

Šaržna adsorpcija se koristila za određivanje Freundlich-ove izoterme. Pripravljene su otopine octene kiseline (Lachner, Češka Republika) koncentracija 0,2, 0,5, 0,7, 0,9 i $1,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Granulirani aktivni ugljen izvagan je u iznosu od $1 \pm 0,25 \text{ g}$ na tehničkoj vagi preciznosti 0,001 g i stavljen je u reagens boce. Pripremljene otopine octene kiseline (100 cm^3) prebačene su u reagens boce s aktivnim ugljenom te stavljene u kupelj za termostatiranje, čija je temperatura bila $25,8 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Svaka slijedeća reagens boca stavljena je u kupelj u razmaku od 5 min. Za vrijeme termostatiranja, određena je koncentracija početnih otopina octene kiseline titracijom alikvota otopine, takvog da utrošak bude $5\text{-}15 \text{ cm}^3$, s otopinom natrij hidroksida koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ uz indikator fenolftalein do promijene boje u ružičastu. Svaka otopina titrirana je 3 puta. Nakon isteka 90 min, otopina iz reagens boca profiltrirana je kroz filter papir radi uklanjanja aktivnog ugljena. Slijedilo je titriranje otopina nakon adsorpcije na već opisani način.

3.1.2. Primjer računa

$$c_1(kis)/\text{mol dm}^{-3} = \frac{\bar{V}_1(\text{NaOH})/\text{cm}^3 \cdot c(\text{NaOH})/\text{mol dm}^{-3} \cdot f(\text{NaOH})}{\bar{V}_1(kis)/\text{cm}^3}$$

$$c_2(kis)/\text{mol dm}^{-3} = \frac{\bar{V}_2(\text{NaOH})/\text{cm}^3 \cdot c(\text{NaOH})/\text{mol dm}^{-3} \cdot f(\text{NaOH})}{\bar{V}_2(kis)/\text{cm}^3}$$

$\log(c_2)$

$$x/\text{mmol} = V(\text{kis})/\text{cm}^3 \cdot (c_1 - c_2)/\text{mol dm}^{-3} \cdot (1000\text{cm}^3/\text{dm}^3 \cdot 0,001\text{mmol}/\text{mol})$$

$$a/\text{mmol g}^{-1} = \frac{x/\text{mmol}}{m/\text{g}}$$

$\log(a)$

$c_1(\text{kis})$ - početna koncentracija kiseline

$c_2(\text{kis})$ - koncentracija kiseline nakon adsorpcije

$\bar{V}(\text{NaOH})$ - srednji utrošak natrij hidroksida za titraciju otopine kiseline

$\bar{V}(\text{kis})$ - srednja vrijednost alikvota otopine kiseline

x - količina adsorbirane tvari iz otopine

a - količina adsorbirane tvari iz otopine po gramu adsorbensa

3.2. Adsorpcija u koloni

Za adsorpciju u koloni koristila se kolona s ručnim regulatorom protoka visine 60 cm i unutarnjeg promjera 4 cm, granulirani aktivni ugljen, octena kiselina, natrijev hidroksid ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), plastična čaša od 1 L, pamučna vata, posudice za vaganje od 20 mL, automatska bireta, analitička vaga s točnošću 0,0001 g.

3.2.1. Postupak rada

Adsorpcija u koloni provodila se s octenom kiselinom koncentracija 1 i $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$, pri pH vrijednostima od $3,68 \pm 0,11$, sobnoj temperaturi od $25,16 \pm 1,24 \text{ }^\circ\text{C}$, visini kolone 10, 15, 20 i 40 cm, i protoku od $26,58 \pm 0,97$ i $56,59 \pm 1,11 \text{ mL min}^{-1}$.

Prije početka istraživanja potrebno je aktivni ugljen ispirati od praha. Granulirani aktivni ugljen lopaticom je stavljen u čašu u koju se ulila destilirana voda. Miješanjem se voda zamućuje, pa je dekantirana i zatim ponovno ulivena nova destilirana voda uz miješanje. Postupak se ponavlja dok se god voda iznad granula zamućuje. Kada više nema zamućenja, smjesa granula i vode filtrira se na Buchnerovom lijevku pomoću vakuum sisaljke. Granule zaostale na filtarskom papiru prebačene su u staklene posude i osušene u sušioniku na $35 \text{ }^\circ\text{C}$

kako bi ispario ostatak vode. Potrebno je na ovaj način pročititi ugljen kako nečistoće ne bi zamućivale otopinu u koloni.

Otopine octene kiseline koncentracija 1 i 2,5 mol dm⁻³ pripravljene su u digestoru te je s otopinom natrij hidroksida namješten pH na 3,6.

Aparatura za provedbu kontinuirane adsorpcije složena je tako da je kolona pričvršćena na metalni stalak pomoću hvataljke (Slika 3.1.). Kolona je postavljena okomito na radnu površinu, tako visoko da vrat pipca završava malo ispod vrha čaše kako bi se mogle izmjenjivati posudice za vaganje i čaše. Na dno kolone postavljena je pamučna vata (Slika 3.2.) kako aktivni ugljen ne bi začepio otvor. Na nju su, pomoću plastičnog lijevka, nasipane granule aktivnog ugljena do visine koja se ispitala; 10, 15, 20 i 40 cm. Visina stupca aktivnog ugljena mjerena je ravnalom. Sobna temperatura mjerena je termometrom tri puta za vrijeme provedbe pokusa.



Slika 3.1. Prikaz kolone korištene u istraživanju



Slika 3.2. Dno kolone ispunjeno pamučnom vatom i granuliranim aktivnim ugljenom

Kontinuirana adsorpcija, za visinu kolone od 40 cm i koncentraciju otopine octene kiseline 1 mol dm^{-3} provedena je postavljanjem staklene boce s otopinom iznad kolone tako da otopina kontinuirano kapa u kolonu i time osigurava konstantnu razinu. Istraživanja vođena na visinama kolone od 10, 15 i 20 cm te koncentracijama 1 i $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ provedena su tako da se stalna razina otopine u koloni osiguravala ulijevanjem otopine iz boce u kolonu pomoću staklenog lijevka.

Kako bi se postigao odgovarajući protok, bilo je potrebno ručno namjestiti regulator protoka. Izvagana je čista, suha posudica za vaganje, zapisana je njena odvaga te se u svakom provedenom pokusu ovog istraživanja, za mjerenje protoka, koristila ista posudica. U nju se hvatao efluent koji je istekao u vremenu od 15 sekundi, a vrijeme je mjereno štopericom. Posudica s efluentom zatim se vagala na analitičkoj vagi, te bi se iz razlike masa prazne posudice i posudice s efluentom dobila masa efluenta koja isteče u vremenu od 15 sekundi. Dobivene vrijednosti preračunate su u mililitre po minuti (mL min^{-1}), a efluent vraćen u čašu ispod kolone. Protok je mjeran jednom u svakoj propuštenoj litri efluenta, odnosno četiri puta u svakom provedenom pokusu.

Količina efluenta pratila se na oznakama čaše koja se nalazila ispod kolone. Kako bi se odredila koncentracija octene kiseline u efluentu, uzeti su uzorci efluenta. Uzeta su četiri

uzorka u prvoj litri, jer se koncentracija octene kiseline u početku pokusa brzo mijenja, a kako pokus napreduje, brzina promijene koncentracije je sve manja, pa je dovoljno uzeti po dva uzorka u svakoj idućoj litri efluenta. Uzeti su uzorci nakon 200, 400, 600, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500 i 4000 mL obrađene ulazne otopine octene kiseline u posudice za vaganje od 20 mL.

Iz svih je uzoraka, uključujući i otopine prije adsorpcije, automatskom pipetom uzeto 5 cm^3 za otopinu koncentracije 1 mol dm^{-3} i 2 cm^3 za $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ te stavljeno u Erlenmeyer tikvicu kako bismo odredili koncentraciju octene kiseline u efluentu. Kapaljkom su dodane 3 kapi indikatora fenolftaleina koji u točki završetka titracije boji otopinu u ružičasto. Potom je otopina u Erlenmeyerovoj tikvici titrirana otopinom natrij hidroksida koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ do obojenja otopine pomoću automatske birete. Po završetku titracije, zapisana je vrijednost utrošenog volumena otopine natrij hidroksida prikazana na ekranu birete. Titracija je za svaki uzorak ponovljena minimalno dva puta.

Po završetku pokusa, izračunate su vrijednosti početnih koncentracija i koncentracija octene kiseline u efluentu na prethodno opisan način te je grafički prikazana ovisnost omjera početnih koncentracija i koncentracija efluenta o volumenu obrađene ulazne otopine.

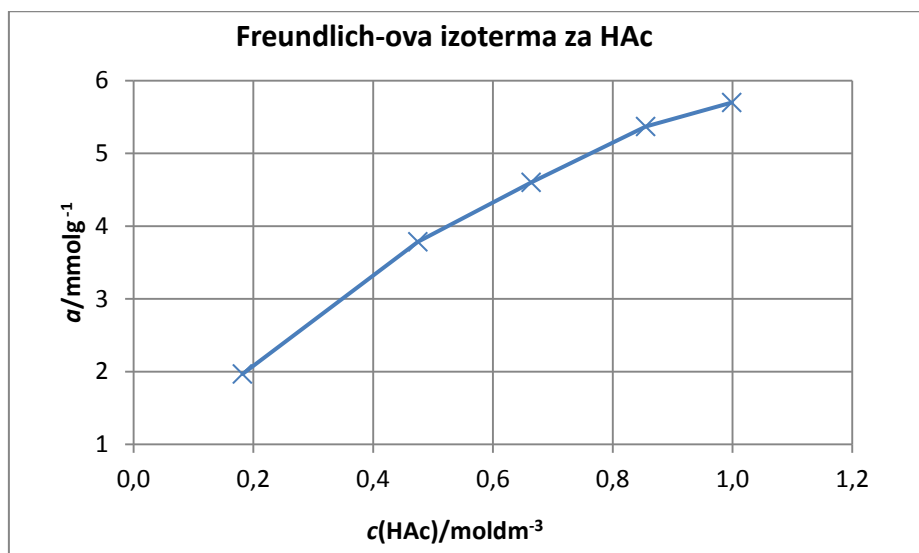
Uređaji koji su korišteni u ovom istraživanju bili su termometar (SI-Analytics, HandyLab 680, SAD), automatska bireta (HirschmannLaborgeraete, Solarus, Njemačka), vaga (KERN ALS 220-4, Njemačka) i termostat (Julabo ED, Njemačka).

4. REZULTATI I RASPRAVA

Provedbom pokusa opisanih u eksperimentalnom dijelu dobili smo krivulje proboja koje nam služe za opisivanje procesa. Kako je već spomenuto, veličine u procesu koje su bile promjenjive su visina kolone, protok otopine i koncentracija octene kiseline, a stalne veličine promjer kolone, temperatura i pH vrijednost otopine. Prvi dio eksperimenta bio je određivanje izoterme za promatrani sustav, te je korištena Freundlich-ova izoterma.

4.1. Freundlich-ova izoterma octene kiseline

Na Slici 4.1. prikazana je Freundlich-ova izoterma za octenu kiselinu na GAC-u pri temperaturi od $25,8 \pm 0,1$ °C.

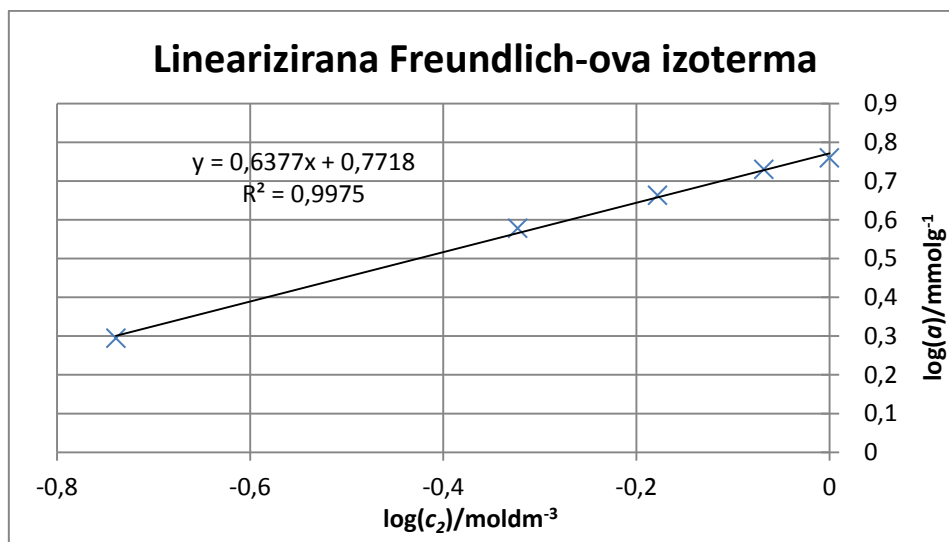


Slika 4.1. Ovisnost količine adsorbirane tvari po gramu adsorbenta o ravnotežnoj koncentraciji

Iz oblika krivulje izoterme, za koju možemo reći da ima sve manju brzinu rasta, može se pretpostaviti da će pri višim koncentracijama doći do formacije jasno vidljivog platoa, i vidljivo je da se radi o izotermi Tip I. Za navedeni je tip karakteristično da adsorpcija postiže konačnu vrijednost u određenom trenutku, i to kada su sva aktivna mjesta na površini adsorbensa zasićena otopljenom tvari. Promotrimo li u literaturi krivulje iste ovisnosti i za ostale karboksilne kiseline u homolognom nizu, možemo uočiti kako je nagib krivulje to oštriji kako se penjemo nizom, odnosno manji za mravlju te veći za propansku u odnosu na

octenu kiselinu, što je svojevrsna potvrda Traubeovog pravila. [2] To praktično znači da veći nagib na početku krivulje označava intenzivniju adsorpciju.

Ukoliko se želi doći do parametara potrebnih za opisivanje Freundlich-ove izoterme, istu je potrebno linearizirati. Linearizirana Freundlich-ova izoterma prikazana je na Slici 4.2.



Slika 4.2. Linearizirani oblik Freundlich-ove izoterme za adsorpciju octene kiseline na aktivnom ugljenu

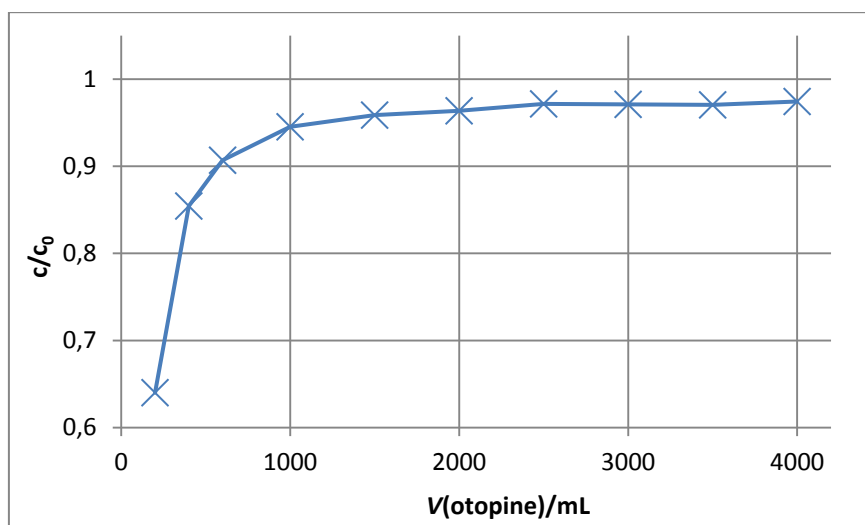
Iz nagiba krivulje na Slici 4.2. možemo odrediti $1/n$, eksponent Freundlich-ove izoterme, odnosno n , Freundlich-ovu konstantu. Zatim, iz odsječka na osi y dobivamo vrijednost α koja upućuje na kapacitet adsorpcije. Dobiveni parametri Freundlich-ove izoterme za ispitivani sustav prikazani su u Tablici 1. S obzirom na dobivene parametre, Freundlich-ova izoterma glasi: $a/\text{mmol g}^{-1} = 5,91 c/\text{mol dm}^{-3} 0,637$

Tablica 4.1. Vrijednosti karakterističnih veličina

| α | $1/n$ | R^2 |
|----------|-------|-------|
| 5,91 | 0,637 | 0,997 |

4.2. Krivulje proboja za konstantnu koncentraciju i protok te promjenjivu visinu kolone

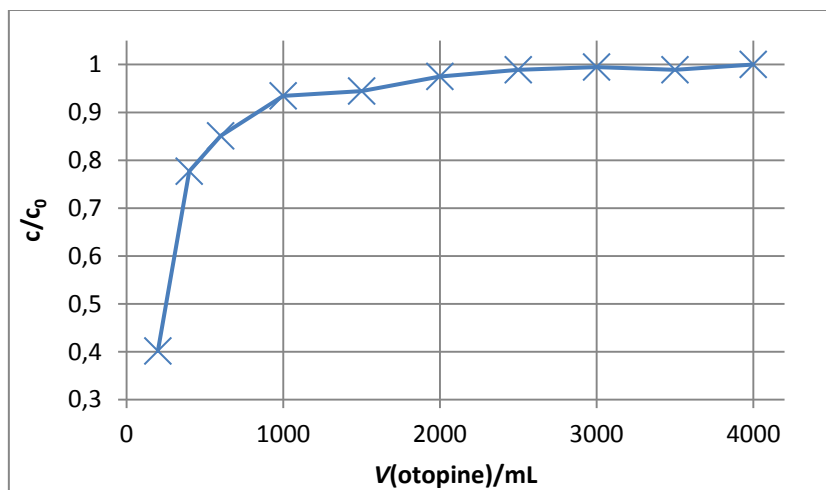
Na Slici 4.3. prikazana je krivulja proboja za otopinu koncentracije 1 mol dm^{-3} pri protoku od $25,61 \pm 1,35 \text{ mL min}^{-1}$, pH 3,56 i visini kolone od 10 cm.



Slika 4.3. Krivulja proboja za otopinu koncentracije 1 mol dm^{-3} , pri protoku od $25,61 \pm 1,35 \text{ mL min}^{-1}$, pH vrijednost 3,56 te visini kolone od 10 cm.

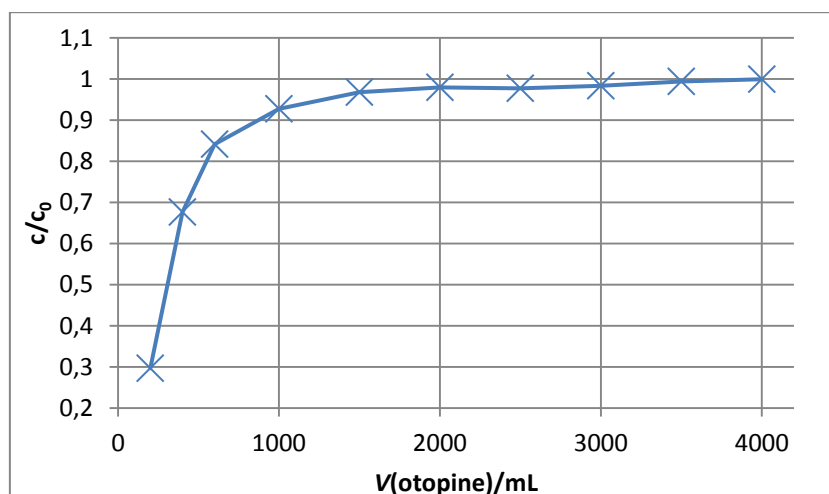
Krivulja proboja za navedeni sustav počinje tek pri vrijednostima relativnih koncentracija od 0,64 iz čega možemo zaključiti da relativno brzo dolazi do zasićenja površine adsorbensa. Velika brzina rasta krivulje proboja vidljiva je u prvih 1000 mL otopine, pogotovo do 200 mL, a zatim se rast značajno usporava. Možemo vidjeti da se formirani plato približava relativnoj koncentraciji 1, ali ju ne postiže ni pri kojem volumenu obrađene otopine, a maksimalna vrijednost koju postiže iznosi 0,97, što nam upućuje da nije došlo do potpunog zasićenja, već da se adsorpcija i dalje odvija, ali gotovo zanemarivom brzinom. Razlog nepotpunog zasićenja korištenog aktivnog ugljena je u preniskoj visini stupca GAC-a koja je za prvi pokus iznosila 10 cm.

Slijedeći korak ispitivanja bio je povećanje visine stupca GAC-a na 15 i 20 cm, dok su ostali uvjeti bili isti. Krivulja proboja za visinu stupca GAC-a od 15 cm prikazana je na Slici 4.4., dok je za visinu GAC-a od 20 cm prikazana na Slici 4.5.



Slika 4.4. Krivulja proboja za otopinu koncentracije 1 mol dm^{-3} , pri protoku od $27,32 \pm 1,28 \text{ mL min}^{-1}$, pH vrijednost 4,14 te visini kolone od 15 cm

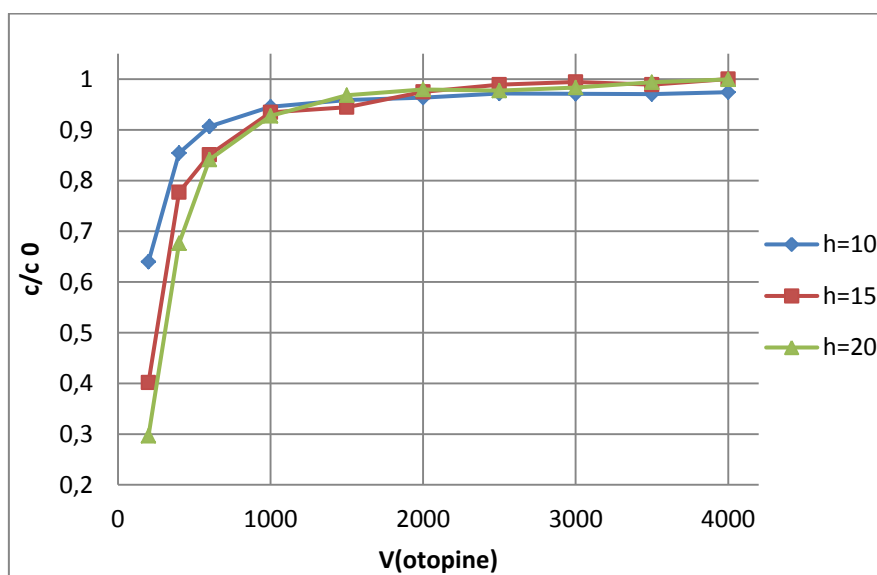
Može se vidjeti da krivulja proboja na Slici 4.4. počinje pri vrijednostima relativnih koncentracija od 0,4 iz čega zaključujemo da se zasićenje površine adsorbensa odvija sporije nego u slučaju visine kolone od 10 cm. Također, može se uočiti velika brzina rasta krivulje u prvih 1000 mL kada se postiže relativna koncentracija od 0,93. Značajna razlika između krivulje na Slici 4.4. i 4.3. je puno blaži i postepeniji pad brzine rasta krivulje koji osigurava veća količina adsorbensa u slučaju opisanom na Slici 4.4. Krivulja proboja se i u ovom slučaju približava relativnoj koncentraciji 1, te ju i postiže pri 3000 mL obrađene otopine. Dakle postignuta je točka iscrpljenja, što znači da je adsorpcija dosegla svoj maksimum, te da je sva površina adsorbensa zasićena.



Slika 4.5. Krivulja proboja za otopinu koncentracije 1 mol dm^{-3} , pri protoku od $26,63 \pm 0,99 \text{ mL min}^{-1}$, pH vrijednost 3,79 te visini kolone od 20 cm

Početak krivulje proboja na Slici 4.5. možemo vidjeti već pri vrijednostima relativne koncentracije od 0,31 što nam govori da se adsorbens u početku sporije zasićuje nego u prethodna dva slučaja. Vidi se velika brzina rasta krivulje u prvih 1500 mL, koja je najizraženija u prvih 600 mL, gdje se pri navedenom volumenu postiže relativna koncentracija od 0,84. Iz navedenih podataka vidimo da je pad brzine rasta krivulje još suptilniji nego u prethodnom slučaju jer se relativna koncentracija od 0,97 postiže pri 1500 mL, a točka iscrpljenja je vidljiva tek pri 4000 mL obrađene otopine. Dakle, postiže se vrijednost relativne koncentracije 1, što znači da se sva površina adsorbensa zasiti otopljenom tvari.

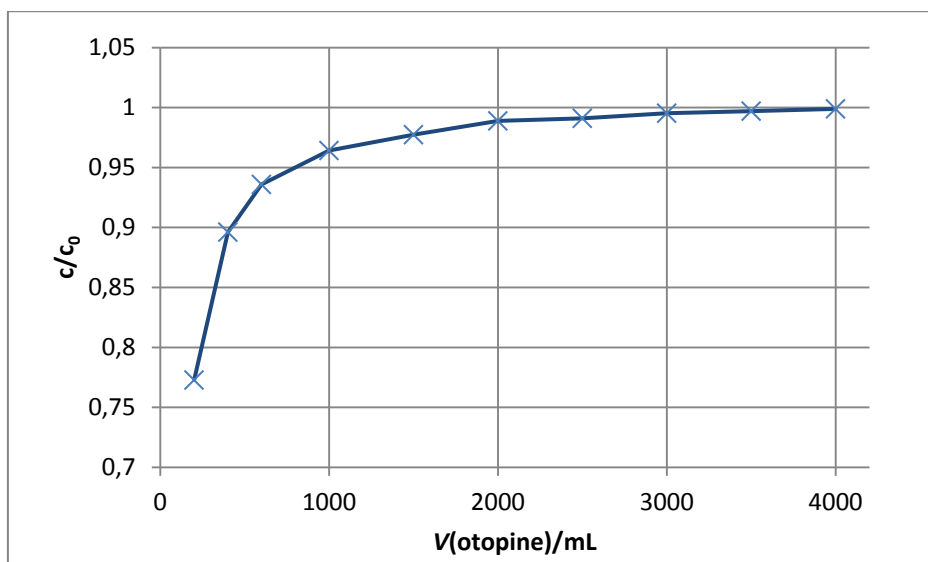
Usporedba prethodne tri krivulje proboja može se vidjeti na Slici 4.6. Vidljivo je kako su sve tri krivulje istog tipa. Značajne razlike možemo vidjeti u točkama početka krivulja te u postepenosti usporavanja rasta krivulja i formiranju platoa. Krivulja proboja za visinu kolone od 10 cm počinje pri najvišoj relativnoj koncentraciji što nam upućuje da se adsorbens izrazito brzo zasićuje u odnosu na kolone visine 15 i 20 cm koje počinju pri bliskim vrijednostima relativne koncentracije. To je svakako logičan ishod budući da je visina kolone indirektna mjera količine adsorbensa u sustavu. Kako su sva tri pokusa provedena pri istim koncentracijama i približnim protocima, bilo je i za očekivati da će krivulja proboja za najnižu visinu kolone (10 cm), odnosno najmanju količinu adsorbensa, najprije formirati plato te početi pri najvišoj točki. Također, to je jedina krivulja proboja čija krajnja točka ne postiže relativnu koncentraciju 1 zbog već opisanog razloga.



Slika 4.6. Usporedba krivulja proboja prethodno opisana tri sustava

4.3. Krivulje proboja za konstantnu koncentraciju te promjenjiv protok i visinu kolone

Slijedeći pokusi bili su orijentirani na utjecaj protoka te visine kolone, te su navedene veličine bile promjenjive, dok je koncentracija otopine bila stalna i iznosila je 1 mol dm^{-3} . Na Slici 4.7. možemo vidjeti krivulju proboja za isti sustav kao i na Slici 4.3., samo s gotovo duplo većim protokom.

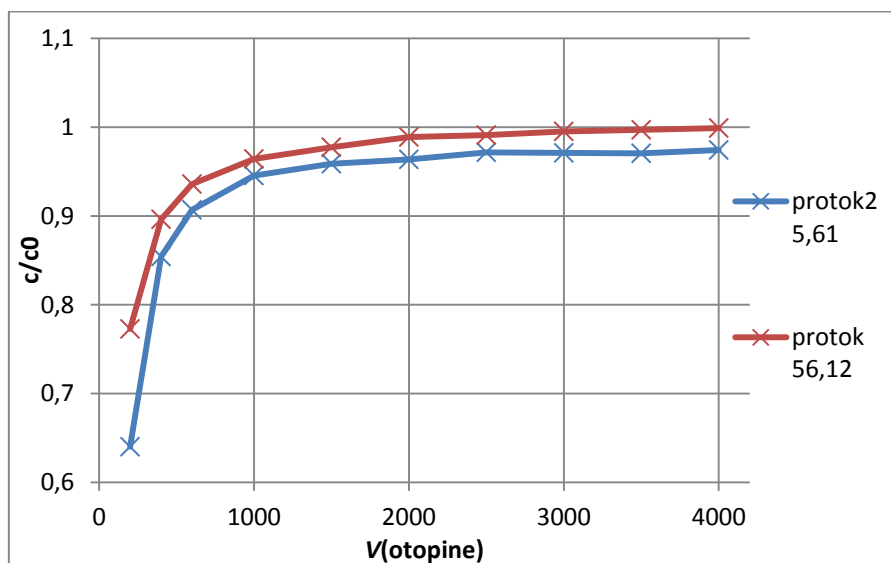


Slika 4.7. Krivulja proboja za otopinu koncentracije 1 mol dm^{-3} , pri protoku od $56,12 \pm 1,08 \text{ mL min}^{-1}$, pH vrijednost 3,67 te visini kolone od 10 cm.

Može se vidjeti da krivulja u ovom slučaju počinje pri vrijednosti relativne koncentracije od 0,77 te da se velika brzina rasta krivulje drastično usporava već nakon 600 mL kada relativna koncentracija iznosi 0,93. Dakle, krivulja se pri volumenima većim od 600 mL sve više približava vrijednosti relativne koncentracije 1, te ju i postiže pri 3500 mL obrađene otopine, što znači da je došlo do točke iscrpljenja.

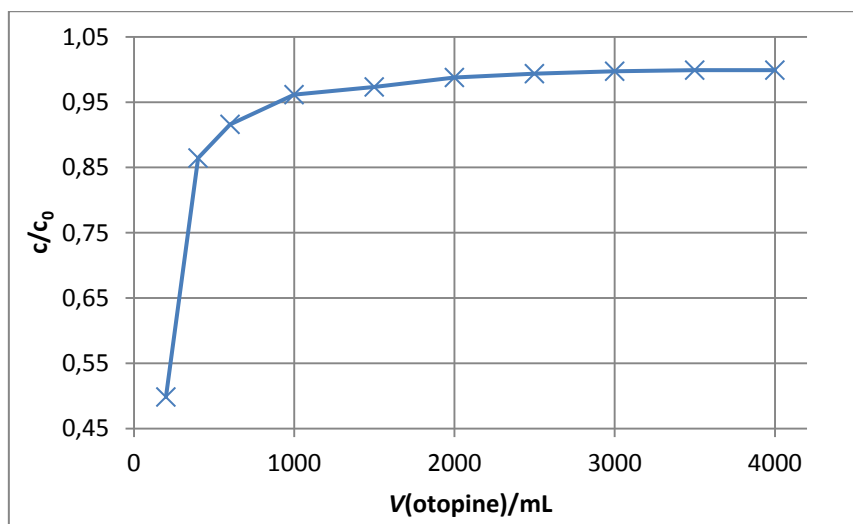
Na Slici 4.8. može se vidjeti usporedba krivulja proboja za visinu GAC-a 10 cm pri različitim protocima. Iz usporedbe možemo vidjeti kako krivulja proboja za sustav pri većem protoku počinje pri višoj relativnoj koncentraciji, dakle adsorpcija je brža u početku nego za sustav s nižim protokom, ali je trend smanjenja brzine rasta krivulje i formacija platoa gotovo jednak u oba slučaja. Bitna razlika je u tome što krivulja za veći protok postiže vrijednosti relativne koncentracije 1, odnosno dolazi do maksimuma adsorpcije, a krivulja koja opisuje niži protok joj se u posljednjim točkama samo približava. To je zato što se pri većim protocima postiže bolji transport čestica iz mase otopine do površine adsorbensa, pa je za više

čestica vjerojatno da će biti privučene, i potom adsorbirane na površinu adsorbensa, a time je vjerojatnija i točka iscrpljenja.



Slika 4.8. Usporedba krivulja proboja za visinu kolone 10 cm i koncentraciju otopine 1 mol dm^{-3} pri različitim protocima.

Zatim je slijedio pokus pri protocima približnim 56 mL min^{-1} i visini stupca GAC-a od 15 i 20 cm, čije se krivulje proboja mogu vidjeti na Slici 4.9. i Slici 4.11.

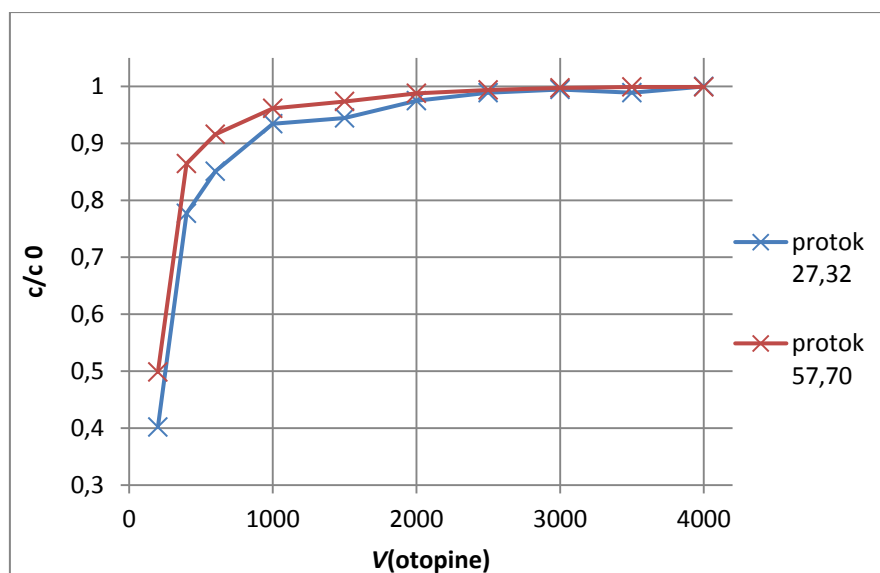


Slika 4.9. Krivulja proboja za otopinu koncentracije 1 mol dm^{-3} , pri protoku od $57,70 \pm 1,48 \text{ mL min}^{-1}$, pH vrijednost 3,63 te visini kolone od 15 cm.

Krivulja proboja (Slika 4.9) za sustav pri visini kolone od 15 cm i protoku od $57,70 \pm 1,48 \text{ mL min}^{-1}$ počinje pri relativnoj koncentraciji od 0,5 te počinje formirati plato već nakon 2500 mL obrađene otopine. Početna brzina rasta krivulje značajno se smanjuje već nakon

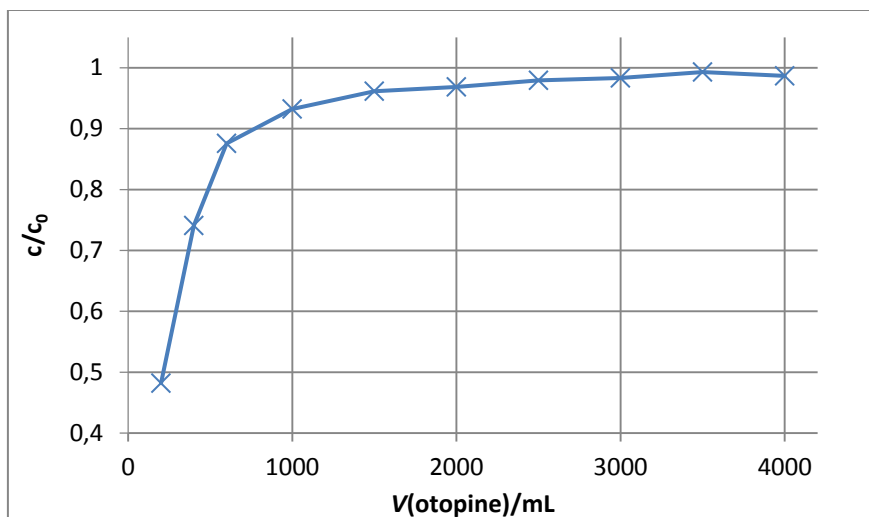
400 mL kada je vrijednost relativne koncentracije 0,86. Krivulja u svoje posljednje tri točke postiže vrijednost relativne koncentracije 1 što znači da se dosegnuta točka iscrpljenja.

Na Slici 4.10. može se vidjeti usporedba krivulja proboja za sustav s visinom stupca GAC-a od 15 cm pri promjenjivim protocima.



Slika 4.10. Usporedba krivulja proboja za visinu kolone 15 cm i koncentraciju otopine 1 mol dm^{-3} pri različitim protocima.

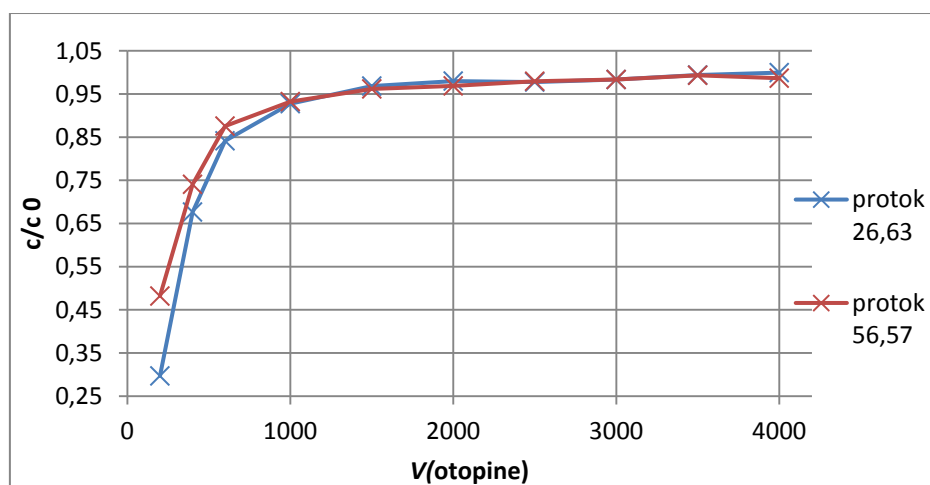
Iz usporedbe krivulja je vidljivo kako ponovno krivulja proboja za viši protok počinje pri višoj relativnoj koncentraciji, ali i da se trend smanjenja brzine rasta krivulje i formiranje platoa odvija pri gotovo istim volumenima. Obije krivulje počinju formirati plato pri 2500 mL, otprilike kada i postižu vrijednosti relativne koncentracije 1. To nam govori kako se u oba slučaja postiže točka iscrpljenja, samo što je brzina adsorpcije veća u sustavu s većim protokom zbog već opisanog fenomena transporta čestica iz otopine do površine adsorbensa.



Slika 4.11. Krivulja proboja za otopinu koncentracije 1 mol dm^{-3} , pri protoku od $56,57 \pm 1,51 \text{ mL min}^{-1}$, pH vrijednost 3,69 te visini kolone od 20 cm.

Krivulja proboja na Slici 4.11. počinje pri relativnoj koncentraciji od 0,48 te joj početna brzina rasta krivulje opada već nakon 600 mL kada se postiže vrijednost relativne koncentracije od 0,88, a do formacije platoa dolazi tek nakon 3500 mL. Možemo vidjeti kako krivulja ima suptilniju brzinu rasta od prethodnih, što nam ukazuje na sporiju adsorpciju. Krivulja se u posljednjim točkama značajno približava vrijednosti relativne koncentracije 1, ali ju ni pri kojem volumenu ne postiže. Maksimalna vrijednost relativne koncentracije koju postiže iznosi 0,99.

Na Slici 4.12. prikazana je usporedba krivulja proboja za visinu GAC-a od 20 cm pri različitim protocima.

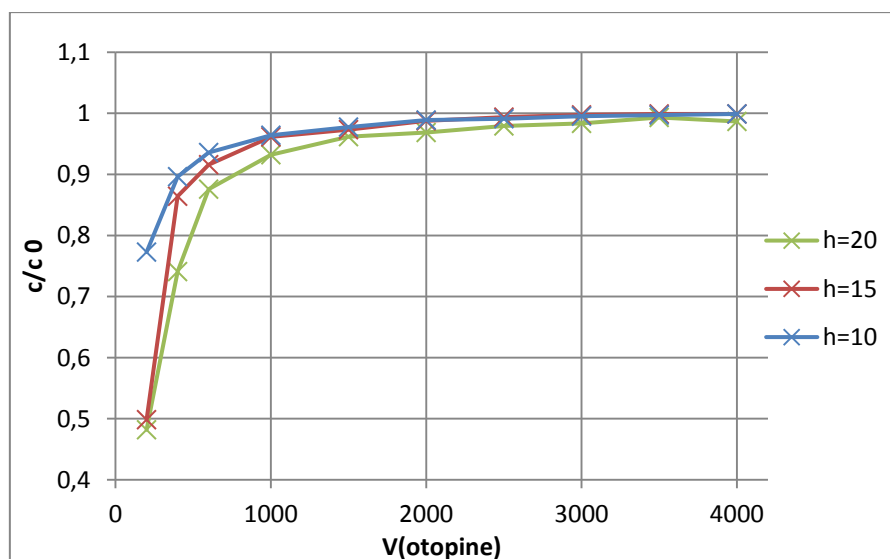


Slika 4.12. Usporedba krivulja proboja za visinu kolone 20 cm i koncentraciju otopine 1 mol dm^{-3} pri različitim protocima.

Iz usporedbe možemo vidjeti da krivulja za veći protok počinje pri većoj relativnoj koncentraciji, iako obije počinju pri značajno nižim vrijednostima nego ostale krivulje. Pojava više vrijednosti relativne koncentracije početne točke za sustav pri većem protoku pravilnost koja se provlači kroz sve tri prethodne usporedbe. Također, trend opadanja brzine rasta i formacija platoa odvijaju se pri istim volumenima, preciznije, dolazi do formacije platoa nakon 3000 mL. Samo krivulja koja opisuje niži protok postiže točku iscrpljenja, dok joj se krivulja proboja za viši protok samo približava.

Sve tri usporedbe krivulja proboja za sustave pri istoj koncentraciji i visini kolone te različitim protocima pokazuju slične ovisnosti. Krivulje pri višim protocima redovno počinju pri višoj relativnoj koncentraciji, što nam govori da se adsorpcija odvija većom brzinom. Važno je napomenuti da je točka iscrpljenja pri nižem protoku postignuta samo za visine kolona 15 i 20 cm, a pri višem protoku za sve visine osim za 20 cm što se može pripisati pogrešci u izvođenju eksperimenta. To nam ukazuje na važnost odgovarajućeg protoka kako bi se postigao odgovarajući transport čestica do površine adsorbensa i na taj način postigao što veći stupanj adsorpcije.

Slika 4.13. prikazuje usporedbu svih krivulja pri protoku približnom 56 mL min^{-1} te pri različitim visinama GAC-a-



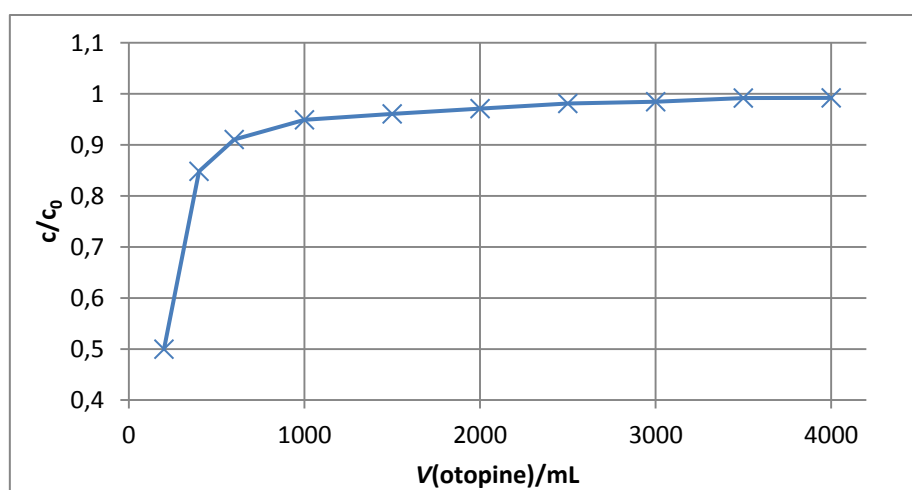
Slika 4.13. Usporedba krivulja proboja za koncentraciju 1 mol dm^{-3} i protok $\sim 56 \text{ mL min}^{-1}$ te različite visine kolone

Iz navedene usporedbe na Slici 4.13. može se vidjeti da su sve krivulje istog tipa. Također je vidljivo da krivulja za visinu kolone 10 cm počinje pri gotovo duplo većoj relativnoj koncentraciji (0,77) nego druge dvije krivulje (0,49 i 0,48). Sve formiraju plato nakon 3000 mL, te im se svima značajno smanjuje brzina rasta krivulje nakon 600 mL kada sve postižu vrijednost relativne koncentracije 0,96. Sve krivulje, osim one za visinu GAC-a 20 cm, postižu vrijednost relativne koncentracije 1 u posljednjim točkama. Vidljivo je sa Slike 4.13. da je visina stupca GAC-a od 10 cm pri odgovarajućem protoku i koncentraciji dovoljna za postizanje potpunog zasićenja adsorbensa, pa se, kao što je već napomenuto, dobivena krajnja točka krivulje proboja za visinu kolone 20 cm pri protoku od $56,57 \text{ mL min}^{-1}$ koja ne postiže vrijednost relativne koncentracije 1 može pripisati pogrešci u izvođenju eksperimenta.

Može se uočiti kako sličnosti i razlike između ovih krivulja imaju podudarnosti s usporedbom krivulja za iste visine kolone i koncentraciju, samo pri nižem protoku. Iz toga slijedi da oblik krivulje, odnosno brzinu rasta krivulje i formaciju platoa, određuje visina kolone, dakle količina adsorbensa, a vrijednost relativne koncentracije u kojoj krivulja počinje i završava ovisi o protoku.

4.4. Krivulje proboja za stalnu visinu kolone od 20 cm te promjenjivu koncentraciju i protok

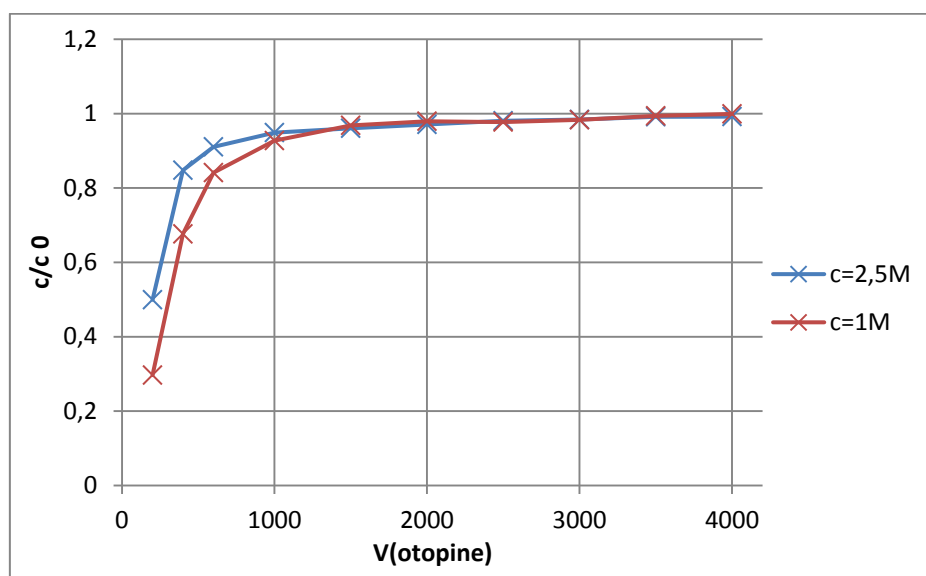
Krivulja proboja prikazana na Slici 4.14. opisuje sustav s koncentracijom otopine $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$, visinom GAC-a 20 cm pri protoku od $27,06 \pm 1,42 \text{ mL min}^{-1}$.



Slika 4.14. Krivulja proboja za koncentraciju otopine octene kiseline $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ pri protoku od $27,06 \pm 1,42 \text{ mL min}^{-1}$ i visini kolone od 20 cm.

Vidimo na Slici 4.14. da krivulja počinje u vrijednosti relativne koncentracije 0,5, ima veliku brzinu rasta do volumena od 600 mL pri kojemu postiže vrijednost relativne koncentracije od 0,91, te nakon toga dolazi do još usporenijeg porasta krivulje sve do 4000 mL kada se postiže točka iscrpljenja. Odnosno, adsorpcija je relativno brza te se postiže potpuno zasićenje pri navedenim uvjetima procesa.

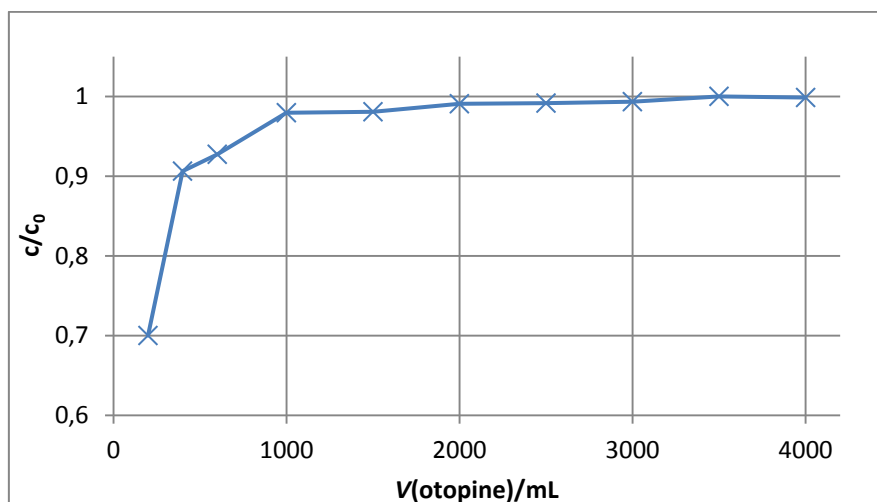
Na Slici 4.15. Možemo vidjeti usporedbu krivulja proboja za sustave pri visini GAC-a od 20 cm i protoku približnom 26 mL min^{-1} .



Slika 4.15. Usporedba krivulja proboja za istu visinu kolone 20 cm, protok $\sim 26 \text{ mL min}^{-1}$ i različite koncentracije otopine octene kiseline.

Iz usporedbe krivulja na Slici 4.15. može se vidjeti kako krivulja koja opisuje veću koncentraciju počinje pri većoj relativnoj koncentraciji, i to na 0,49 što znači da je adsorpcija u tom sustavu brža. Obije se krivulje značajno približavaju vrijednosti relativne koncentracije 1 nakon 1500 mL te ju i postižu u posljednjoj točki, odnosno u oba sustava dolazi do točke iscrpljenja.

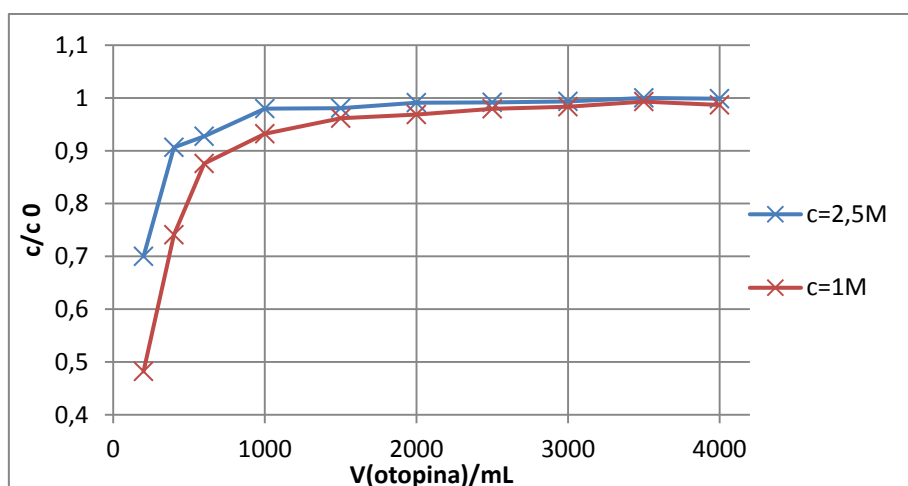
Slika 4.16. prikazuje krivulju proboja za sustav u kojemu je koncentracija otopine $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ pri visini GAC-a od 20 cm i protoku od $55,98 \pm 1,34 \text{ mL min}^{-1}$.



Slika 4.16. Krivulja proboja za otopinu koncentracije $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ i visini kolone 20 cm pri protoku $55,98 \pm 1,34 \text{ mL min}^{-1}$

Krivulja proboja na Slici 4.16. počinje pri relativnoj koncentraciji od 0,7 te ima izrazito veliku brzinu rasta, koja se značajno smanjuje tek nakon 1000 mL, nakon čega se krivulja značajno približava vrijednosti relativne koncentracije 1. Pri volumenu od 3500 mL obrađene otopine krivulje postižu vrijednost relativne koncentracije 1, odnosno dolazi do točke iscrpljenja. U ovom se sustavu adsorpcija odvija velikom brzinom.

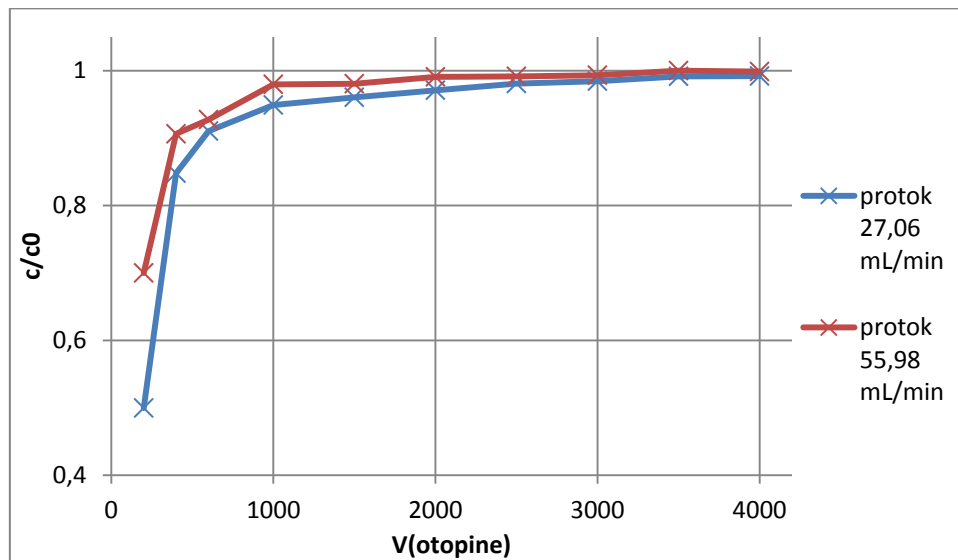
Na Slici 4.17. prikazana je usporedba krivulja za visinu GAC-a od 20 cm pri protocima približnim 56 mL min^{-1} te različitim koncentracijama.



Slika 4.17. Usporedba krivulja proboja za istu visinu kolone 20 cm, protok $\sim 56 \text{ mL min}^{-1}$ i različite koncentracije otopine octene kiseline

Usporedbom krivulja na Slici 4.17. može se uočiti kako, ne samo protok, već i koncentracija otopine utječe na vrijednost relativne koncentracije početne točke, odnosno brzinu adsorpcije. Prethodno smo, usporedbom krivulja za različite visine kolone uočili kako visina utječe na oblik krivulje, a sada, budući da nema promjene visine kolone, a oblik krivulje se mijenja, slijedi da ne smijemo zanemariti i utjecaj koncentracije otopine na oblik krivulje. Dakle, koncentracija utječe, ne samo na brzinu rasta krivulje i formaciju platoa, već i na vrijednost relativne koncentracije točaka na krivulji, i to tako da porastom koncentracije, raste i brzina i stupanj adsorpcije.

Slika 4.18. prikazuje usporedbu krivulja proboja za sustave s visinom GAC-a 20 cm i koncentracijom od $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ pri različitim protocima.

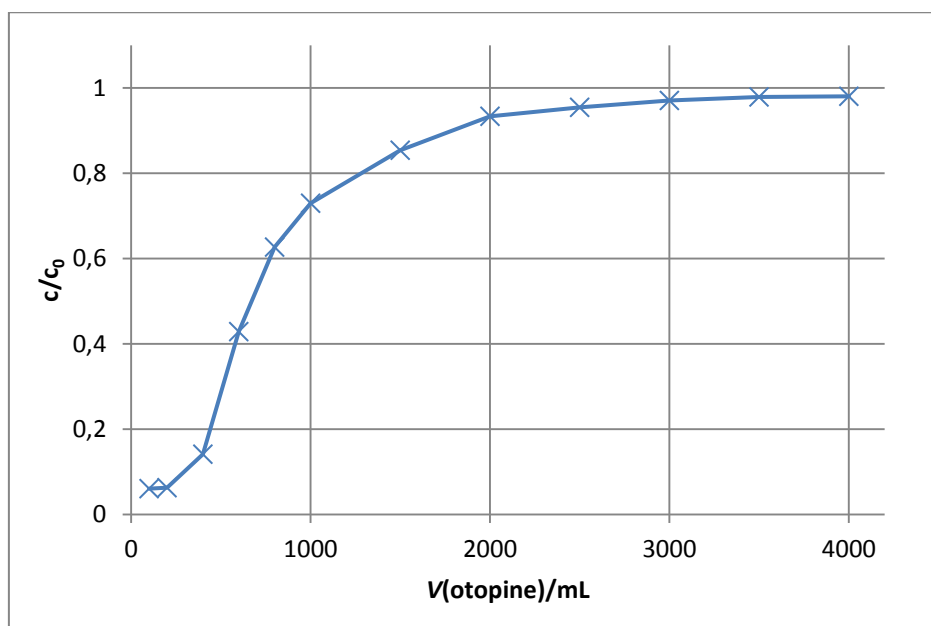


Slika 4.18. Usporedba krivulja proboja za visinu kolone 20 cm i koncentraciju otopine $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ pri različitim protocima.

Iz usporedbe krivulja na Slici 4.18. može se vidjeti kako ponovno krivulja koja opisuje viši protok počinje u višoj vrijednosti relativne koncentracije, i to na 0,7. Obije krivulje formiraju plato nakon 3000 mL te postižu vrijednost relativne koncentracije 1, ali krivulja proboja za viši protok ju postiže brže. Dakle, ponovno je moguće vidjeti da veći protok znači bržu adsorpciju, odnosno brže postizanje točke iscrpljenja.

4.5. Krivulja proboja S oblika

Iz svih prethodno navedenih usporedbi, moglo se zaključiti kako će adsorpcija biti brža pri većoj koncentraciji i protoku te manjoj visini kolone, a to ujedno znači i da će biti sporija pri manjoj koncentraciji i protoku te većoj visini kolone. Kako bi se dobila što preciznija krivulja proboja, pogodno je koristiti uvjete koji na adsorpciju djeluju tako da ju usporavaju. Krivulja proboja na Slici 4.19. opisuje takav sustav i to pri visini GAC-a 40 cm, koncentraciji 1 mol dm^{-3} i protoku $26,29 \pm 1,67 \text{ mL min}^{-1}$.



Slike 4.19. Krivulja proboja za koncentraciju otopine 1 mol dm^{-3} , protok $26,29 \pm 1,67 \text{ mL min}^{-1}$ i visinu kolone 40 cm

Na Slici 4.19. vidljiva je krivulju proboja S oblika, što znači da se navedenim uvjetima približilo teorijskom opisu krivulje proboja, odnosno fenomena koji se odvijaju u sustavu prilikom adsorpcije. U prvih 200 mL obrađene otopine adsorpcija je izuzetno spora i postiže vrijednost relativne koncentracije 0,14. Zatim slijedi period velikog ubrzanja rasta krivulje do 1000 mL obrađene otopine gdje se postiže vrijednost relativne koncentracije od 0,72. Zatim se porast krivulje postepeno sve više smanjuje do postizanja konstantne vrijednosti na relativnoj koncentraciji 0,98. Dakle, ne dolazi do točke iscrpljenja i to zato što je adsorpcija pri navedenim uvjetima procesa značajno usporena pa nije moguće postići vrijednosti relativne koncentracije 1 unutar 4000 mL obrađene otopine.

5. ZAKLJUČAK

Provedbom eksperimenta, zatim prikazom rezultata pomoću krivulja proboja i njihovom međusobnom usporedbom, moglo se uočiti kako visina kolone, protok i koncentracija otopine utječu na adsorpciju octene kiseline na aktivni ugljen.

Uočeno je kako za viši stupac GAC-a, brzina adsorpcije naizgled opada. Drugim riječima, sporije dolazi do zasićenja površine adsorbensa. Ako je visina, odnosno količina, aktivnog ugljena dovoljno velika, iz krivulje proboja moguće je iščitati točku iscrpljenja, odnosno potpuno zasićenje površine adsorbenta. U slučaju kada stupac aktivnog ugljena nije dovoljno visok, krivulja proboja u početku ima brz rast te će se približavati maksimalnoj vrijednosti, no neće ju postići. Postiže ju samo onaj sustav u kojemu je dovoljna količina adsorbensa.

Promatranjem utjecaja protoka na adsorpciju uočeno je kako pri višim protocima brže dolazi do zasićenja površine, te da je moguće dosegnuti točku iscrpljenja i kada nije dosegnuta za istu visinu kolone pri nižem protoku. Ova se pojava može objasniti boljim transportom čestica prilikom većeg protoka koji će osigurati da više čestica dođe do površine i na nju se selektivno veže.

Uočeno je, također, kako povećanje koncentracije otopine povoljno utječe na brzinu adsorpcije, ali i na njezin intenzitet. Naime, promjenom protoka, došlo je do promjene početne i krajnje točke krivulje proboja, a promjenom visine kolone došlo je do manjih promjena u obliku i nagibu krivulje. Promjenom koncentracije, svi su se navedeni parametri krivulje promijenili.

Iz svega navedenog možemo zaključiti da povoljan utjecaj na adsorpciju ima porast protoka, veća količina adsorbensa, odnosno viši stupac GAC-a, te veća koncentracija. Drugim riječima, intenzitet adsorpcije proporcionalan je koncentraciji, količini adsorbensa i protoku.

LITERATURA

- [1] J.D.Seader, E.J.Henley, D.K.Roper, Separation process principles chemical and biochemical operations, 3rd edition, John Wiley&Sons, New York, USA (2011.)
- [2] R.C.Bansal, M.Goyal, Activated carbon adsorption, Taylor&Francis, New York, USA (2005.)
- [3] https://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html (Pristup 22. kolovoz 2019.)
- [4] <https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/adsorption/> (Pristup 26. kolovoz 2019.)
- [5] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N.E. Fard, Monolayer and multilayer adsorption is other models for sorption from aqueous media, Korean J. Chem. Eng. 32 (2015) 787-799
- [6] <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.828.2317&rep=rep1&type=pdf> (Pristup 23. kolovoz 2019.)
- [7] P. Atkins, J. de Paula, Physical chemistry, 8th edition, W.H.Freeman&co, New York, USA (2006.)
- [8] <http://www.thermopedia.com/content/292/> (Pristup 4. rujana 2019.)
- [9] http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66322009000100012&script=sci_arttext (Pristup 16. Kolovoz 2019.)
- [10] Tadda MA, Ahsan A, Shitu A, ElSergany M, Arunkumar T, Jose B, Razzaque MA, Daud NNN. A review on activated carbon: process, application and prospects. Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research (2016) 2(1):7-13
- [11] [http://sphinx.sai.com/CTVOL4/ct_pdf_vol_4/CT=10%20%20\(859—864\).pdf](http://sphinx.sai.com/CTVOL4/ct_pdf_vol_4/CT=10%20%20(859—864).pdf) (Pristup 16. Kolovoz 2019.)
- [12] Nasir, S., Hussein, M. Z., Zainal, Z., Yusof, N. A., Mohd Zobir, S. A., and Alibe, I. M., Potential valorization of by-product materials from oil palm: A review of alternative and sustainable carbon sources for carbon-based nanomaterials synthesis, *BioRes.* 14(1),(2019.) 2352-2388

- [13] <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.384.3743&rep=rep1&type=pdf> (Pristup 16. kolovoz 2019.)
- [14] A.P.Sincero, G.A.Sincero, Physical chemical treatment of water and wastewater, CRC PRESS, London, UK(2003.)
- [15] <https://translate.google.com/translate?hl=hr&sl=fr&u=http://culturesciences.chimie.ens.fr/print/739%3Fprint%3Dyes%26nid%3D739&prev=search> (Pristup 5. rujana 2019.)
- [16] Z.A.Abdel-Rahman, Abdulbasit H. Mhdi, A. Al-Dallal, Progress of the mass transfer zone MTZ through a fixed bed adsorption column, Eng.&Tech. Jurnal (2012.)
- [17] L.G.Wade jr., Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, (2017.)
- [18.] <https://byjus.com/chemistry/ethanoic-acid/> (Pristup 27. kolovoz 2019.)

ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnu školu „Vladimir Nazor“ i gimnaziju „Antuna Gustava Matoša“ završila sam u Đakovu. U srednjoškolskim danima, izrazila sam veliki interes za prirodne predmete, posebice kemiju i fiziku zbog kojih sam kasnije i upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu na kojemu trenutno studiram. Na studiju sam Kemija i inženjerstvo materijala. Tečno govorim engleski i njemački jezik.