

Adsorpcija organskih zagađivala na adsorbens pripremljen od ljuski lješnjaka

Strmečki, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:525025>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Strmečki

Završni rad

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Strmečki

**Adsorpcija organskih zagadivala na adsorbens pripremljen od
ljuski lješnjaka**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

2. dr. sc. Andrej Vidak

3. dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, rujan 2023.

*Ovaj rad izrađen je na Sveučilištu u Zagrebu Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Zavodu za fizikalnu kemiju, akademske godine 2022./2023.*

Zahvaljujem svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru na uloženom vremenu i pomoći pri pisanju završnog rada.

Također hvala i Martini Firšt i Karlu Smernjaku na pomoći u laboratoriju.

Sažetak

Adsorpcija je proces nagomilavanja čestica iz tekuće ili plinske faze na površinu krute faze. Kao separacijski proces ima veliku važnost u industriji te se svakodnevno proučava. Koristi se za pročišćavanje plinova (uklanjanje SO₂, CO₂, NO_x, itd.), a u pročišćavanju tekućina najvažniju primjenu ima za uklanjanje organskih tvari iz vode i za pročišćavanje vode za piće i otpadnih voda.

U ovom radu uspoređivana je adsorpcija mravlje i octene kiseline te 1,4 – dioksana na granuliranom aktivnom ugljenu (komercijalnom) i ugljenu pripremljenom od ljusaka lješnjaka s metodom 1 (aktivacija sa sumpornom kiselinom) i metodom 2 (aktivacija s klorovodičnom kiselinom). Određena je specifična aktivna površina aktivnih ugljena snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika. Ispitivanje je provedeno šaržnom adsorpcijom.

Usporedbom dobivenih Freundlich-ovih izoterma, procijenjen je afinitet adsorpcije pojedinih organskih zagađivala na različitim vrstama aktivnog ugljena. Analizom rezultata, može se zaključiti da granulirani aktivni ugljen ima veću specifičnu površinu i volumen pora od ugljena od ljusaka lješnjaka pripremljenog metodom 1, dok je srednji promjer pora isti kod obje vrste ugljena. Najveću količinu karboksilnih kiselina može adsorbirati granulirani aktivni ugljen, zatim ugljen od ljusaka lješnjaka dobiven metodom 1, a najmanju ugljen od ljusaka lješnjaka dobiven metodom 2. Granulirani aktivni ugljen može adsorbirati veću količinu 1,4 – dioksana nego ugljen pripremljen od ljusaka lješnjaka metodom 1.

Ključne riječi: adsorpcija, organske kiseline, 1,4 – dioksan, granulirani aktivni ugljen, aktivni ugljen pripremljen od ljusaka lješnjaka, specifična površina, Freundlich-ova izoterma

Adsorption of organic contaminants on an adsorbent prepared from hazelnut shells

Abstract

Adsorption is the process of the accumulation of particles from the liquid or gas phase to the surface of the solid phase. As a separation process, it is of great importance in industry and is being studied on a daily basis. It is used for gas purification (removal of SO₂, CO₂, NO_x, etc.), and its most important application in the purification of liquids is the removal of organic compounds from water and the purification of drinking water and wastewater.

In this work, the adsorption of formic acid, acetic acid, and 1,4-dioxane on granular activated carbon (commercial) and on carbon prepared from hazelnut shells by Method 1 (activation with sulfuric acid) and Method 2 (activation with hydrochloric acid) was compared. The specific active surface area of the activated carbons was determined by recording the adsorption-desorption isotherms of nitrogen. The study was carried out by batch adsorption.

By comparing the obtained Freundlich isotherms, the adsorption affinity of individual organic pollutants on different types of activated carbon was estimated. From the analysis of the results, it can be concluded that granular activated carbon has a larger specific surface area and pore volume than the activated carbon prepared from hazelnut shells by Method 1, while the average pore diameter is the same for both types of activated carbon. The largest amount of carboxylic acids can be adsorbed by granular activated carbon, then by carbon prepared from hazelnut shells by Method 1, and the smallest amount can be adsorbed by carbon prepared from hazelnut shells by Method 2. Granular activated carbon can adsorb a greater amount of 1,4-dioxane than the carbon prepared from hazelnut shells by Method 2.

Keywords: adsorption, organic acids, 1,4-dioxane, granulated activated carbon, activated carbon prepared from hazelnut shells, specific surface area, Freundlich's isotherm

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opći dio	2
2.1 Adsorpcijske izoterme	2
2.2. Adsorbensi	5
2.3. Dobivanje aktivnog ugljena.....	5
2.4. Karakteristike površine	6
2.5. Aktivni ugljen proizveden od bioloških materijala	7
2.6. Adsorpcijski sustavi	8
2.7. Uklanjanje organskih zagađivala iz vodenih otopina	9
3. Eksperimentalni dio	14
3.1. Izrada aktivnog ugljena.....	14
3.2. Određivanje specifične površine aktivnog ugljena	15
3.3. Adsorpcija na aktivnom ugljenu.....	16
4. Rezultati i rasprava.....	18
4.1. Karakterizacija ugljena.....	18
4.2. Adsorpcija organskih kiselina na aktivnom ugljenu.....	19
4.3. Adsorpcija 1,4-dioksana na aktivnom ugljenu	25
5. Zaključci	27
6. Popis simbola i kratica.....	28
7. Literatura.....	29
8. Životopis.....	31

1. Uvod

Zbog sve veće zabrinutosti od potencijalno štetnog djelovanja organskih spojeva u vodi za ljudsko zdravlje, njihovo uklanjanje iz vode postalo je sve važnije tijekom proteklih godina. Organske kiseline nalaze se u otpadnim vodama procesa dobivanja goriva. 1,4-dioksan je zagađivač koji se detektira u podzemnim i površinskim vodama, a njegova koncentracija u vodi za piće smije iznositi maksimalno 50 µg/L. Adsorpcija kao separacijski proces ima veliku važnost u uklanjanju organskih komponenti iz vodenih sustava.

U novije vrijeme sve veći naglasak se stavlja na biološke materijale pa tako i na aktivni ugljen dobiven od bioloških materijala. Već se dugi niz godina biološki materijali kao drvo, ljuske kokosa ili sjemenke voća koriste za dobivanje aktivnog ugljena. Potrebno je dodatno istražiti mogućnosti i primjenu aktivnog ugljena dobivenog iz bioloških materijala te ga usporediti s komercijalnim.

Cilj rada bio je usporediti adsorpciju mravlje i octene kiseline te 1,4 – dioksana na komercijalnom granuliranom aktivnom ugljenu (GAC, eng. *Granular Activated Carbon*) i ugljenu pripremljenom od ljusaka lješnjaka metodom 1 (aktivacija sa sumpornom kiselinom) i metodom 2 (aktivacija s klorovodičnom kiselinom). Svim korištenim ugljenima određena je specifična aktivna površina snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika.

Ispitivanje je provedeno šaržnom adsorpcijom. Usporedbom dobivenih Freundlich-ovih izoterma, procijenjen je afinitet adsorpcije pojedinih organskih zagađivala na različitim vrstama aktivnog ugljena.

2. Opći dio

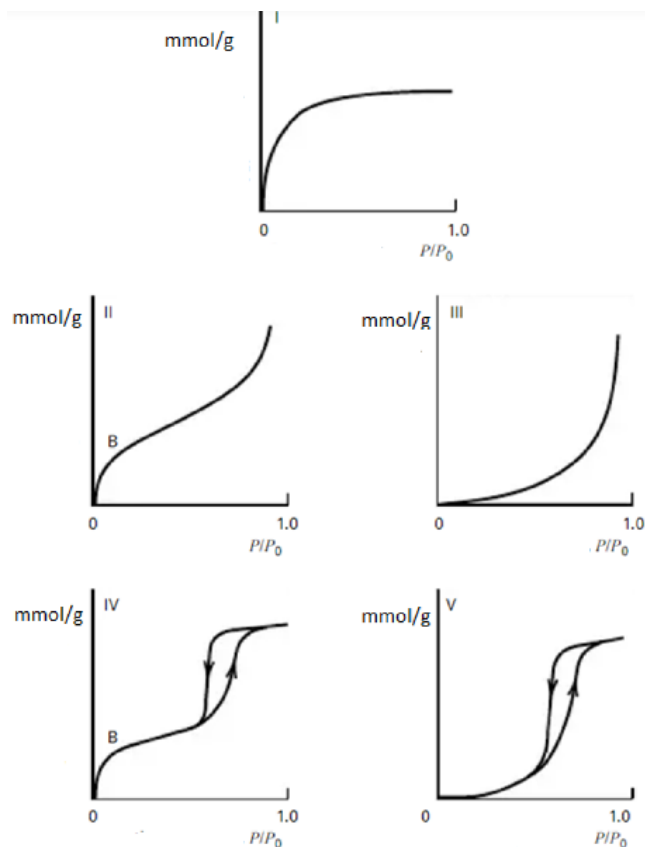
Adsorpcija je proces nagomilavanja čestica iz tekuće ili plinske faze na površinu krute faze, a uzrok je međudjelovanje privlačnih sila između čestica na krutoj fazi i onih iz tekuće ili plinske faze. Adsorbens je kruta tvar na kojoj se događa adsorpcija, a adsorbat je tvar koja se adsorbira. Može se odvijati na svim granicama faza, a najvažnije su krutina – plin i krutina – kapljevina. U procesu adsorpcije molekule adsorbata difundiraju u površinu krutine gdje se međumolekulskim privlačnim silama vežu za adsorbens. Ovaj proces je popraćen oslobađanjem topline, odnosno adsorpcija je egzoterman proces.

S obzirom na vrstu privlačnih sila između adsorbensa i adsorbata, adsorpcija može biti fizikalna, kemijska (kemisorpcija) i ionska. Kod fizikalne adsorpcije čestice adsorbata se vežu za adsorbens slabim van der Waals-ovim privlačnim silama, a toplina koja se pri tome oslobađa iznosi 10 – 20 kJ/mol. Fizikalna adsorpcija se odvija pri nižim temperaturama, višeslojna je i reverzibilna. Kod kemisorpcije nastaje kovalentna veza, a desorpcija se uglavnom ne odvija (nereverzibilan proces). Energija koja se oslobađa pri kemijskoj adsorpciji iznosi 40 – 400 kJ/mol. Kemisorpcija se uglavnom odvija na temperaturama višim od 200 °C, uglavnom je jednoslojna i vrlo je specifična. Ionska adsorpcija je rezultat međudjelovanja električnog naboja, a po količini oslobođene energije nalazi se između fizikalne i kemijske adsorpcije. (1)

Adsorpcija kao separacijski proces, ima veliku primjenu u industriji te se svakodnevno proučava. Koristi se za pročišćavanje plinova: uklanjanje SO₂ i drugih spojeva sumpora i organskih tvari iz vlažnih protoka zraka, NO_x iz dušika, vodene pare iz zraka, CO₂ iz prirodnog plina. U pročišćavanju tekućina služi za uklanjanje vode iz organskih otapala, uklanjanje organskih tvari iz vode, pročišćavanje vode za piće te otpadnih voda. (1)

2.1. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijske izoterme grafički su prikaz ovisnosti količine adsorbirane tvari adsorbata po masi adsorbensa ovisno o koncentraciji otopljene tvari ili tlaku, a izrađuju se pri određenoj temperaturi. Izoterme moraju opisati sve pojave do kojih dolazi tijekom adsorpcije kao što su nastanak monosloja ili višeslojnu adsorpciju (ako postoji). Iz navedenog razloga postoji više vrsta izotermi koje se prema Brunauer-u dijele na pet osnovnih tipova. (1)



Slika 2.1. Osnovni tipovi adsorpcijskih izoterma

Tip I je najjednostavniji oblik izoterme i opisuje monoslojnu adsorpciju, uglavnom plinova pri temperaturi većoj od kritične. Karakterizira ga maksimalna količina adsorbirane tvari (plato prikazan na slici). Tip II opisuje višeslojnu adsorpciju i primjenjuje se za plinove na temperaturi većoj od kritične i tlakovima koji su niži od tlaka zasićenja. Tip III je konveksnog oblika i opisuje višeslojnu adsorpciju. Značajna adsorpcija se odvija tek pri višim tlakovima što ga čini nepoželjnim tipom. Tipovi IV i V su kompleksne kapilarno kondenzacijske verzije tipova II i III. U gornjem dijelu se odvija račvanje krivulje histereze zbog istovremene višeslojne adsorpcije i kapilarne kondenzacije. Kod silaznog toka javlja se samo kapilarna kondenzacija.

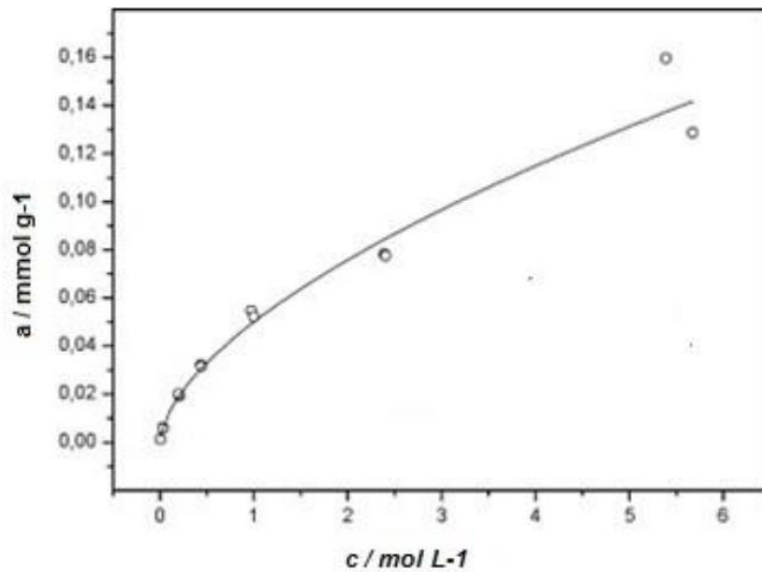
Najčešće korištene izoterme su: Freundlich-ova, Lagmuir-ova i B.E.T. (Brunaer, Emmet, Teller).

Freundlich-ova adsorpcijska izoterma je empirijski dobivena i najčešće se koristi za razrijeđene otopine i uske koncentracijske profile. Pripada prvom tipu adsorpcijskih izoterma. Matematički zapis Freundlich-ove adsorpcijske izoterme glasi:

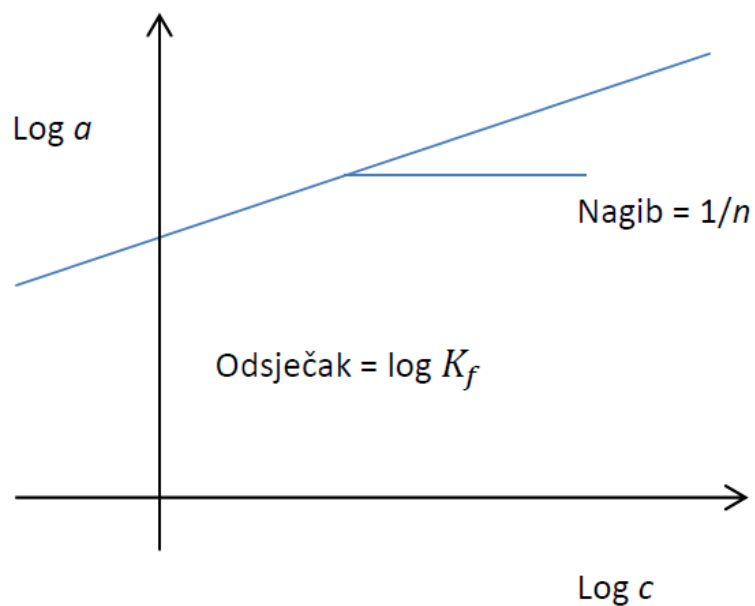
$$a = K_f \cdot c^{\frac{1}{n}}, \quad (1)$$

gdje je K_f kapacitet adsorpcije, $1/n$ intenzitet adsorpcije, c koncentracija otopljene tvari i a količina adsorbirane tvari po gramu adsorbensa. Za određivanje konstanti K_f i $1/n$ koristi se linearizirani oblik Freundlich-ove izoterme koji glasi:

$$\log(a) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \cdot \log(c). \quad (2)$$



Slika 2.2. Freundlich-ova izoterma



Slika 2.3. Linearizirani oblik Freundlich-ove izoterme

2.2. Adsorbensi

Mnoge čvrste tvari imaju mogućnost adsorpcije iz plinske i tekuće faze, ali samo nekoliko njih ima zadovoljavajuću selektivnost i kapacitet za komercijalne adsorbense. Veliku ulogu ima velika specifična površina, koja izmijenjena industrijskim tehnikama daje krutinu s mikroporoznom strukturom.

Četiri najkorištenija komercijalna adsorbensa su aktivni ugljen, zeoliti, silikagel i aktivni aluminij. Aktivni aluminij, odnosno Al_2O_3 , koji uključuje aktivni boksit zajedno sa silikagelom koristi se za uklanjanje vode iz plinova i tekućina. Zeoliti su u usporedbi s ostalim komercijalnim adsorbensima vrlo selektivni jer su sve pore iste veličine.

Aktivni ugljen je najčešće korišten adsorbens. Komercijalno su dostupne dvije vrste – s velikim porama koji služi za obradu tekućina i s malim porama koji se koristi kod obrade plinova. Aktivni ugljen je uglavnom hidrofoban i ima veliku aktivnu površinu. Prema tome se uglavnom koristi za pročišćavanje plinova i tekućina onečišćenih nepolarnim i slabo polarnim organskim spojevima koje adsorbira mnogo jače od vode. Jačina veze adsorpcije na aktivni ugljen je mala što uzrokuje malo oslobođene topline (fizikalna adsorpcija) i mogućnost regeneracije. (1)

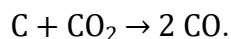
2.3. Dobivanje aktivnog ugljena

Aktivni ugljen ne postoji u prirodi nego se mora dobiti sintetskim putem. Prvi korak u tom procesu je provedba karbonizacije u kojoj se prekursor pirolizira na temperaturi od 600 do 900 °C u inertnoj atmosferi uz argon ili dušik pri čemu nastaje ugljični ostatak (eng. *char*) koji je obično neporozan.

Poroznost ugljena pripremljenog samo karbonizacijom često nije dovoljno dobra za većinu primjena i zato je potrebno provesti poboljšanja fizikalnim i kemijskim putem. Ovaj postupak se provodi na nekoliko načina uključujući formiranje daljnje poroznosti, širenje postojeće poroznosti, modifikaciju površinske poroznosti i modifikaciju samog karbonizacijskog postupka. Sve aktivacijske reakcije su heterogene, pri čemu se najčešće koristi ugljikov dioksid ili vodena para, a ponekad i protok dvaju plinova.

2.2.1. Aktivacija ugljena fizikalnim postupkom

Aktivacija je proces u kojem se materijal izlaže oksidirajućoj atmosferi. Ugljikovi atomi mogu biti uklonjeni iz poroznog ugljena dobivenog karbonizacijom rasplinjavanjem uz ugljikov dioksid ili vodenu paru pri temperaturi od 800 do 900 °C. Jednadžba koja opisuje ovaj proces je:



Aktivni ugljen nastao uz ugljikov dioksid ili pomoću vodene pare ima različitu poroznost. Pojednostavljeno, termička aktivacija je proces uklanjanja pojedinih ugljikovih atoma s ugljena.

2.2.2. Aktivacija ugljena kemijskim postupkom

Kao dodatak glavnim procesima aktivacije uz ugljikov dioksid ili vodenu paru koriste se ostale tehnike kemijske aktivacije uključujući karbonizaciju s cinkovim kloridom, fosfornom kiselinom (najčešće korištena) ili kalijevom lužinom. Mehanizmi proširenja pora su različiti za svaku navedenu tvar. Kod kemijskog postupka nema selektivnog uklanjanja ugljikovih atoma kao kod fizikalnog postupka aktivacije što dovodi do boljeg iskorištenja karbonizacije. Prisutnost kisika nije nužna, ali može pomoći pri kemijskom aktiviranju. (2)

2.4. Karakteristike površine

Aktivni ugljen najčešće se pojavljuje u dva oblika: granulirani i u prahu. Granulirani aktivni ugljen ima veliku unutarnju površinu i male pore, a aktivni ugljen u prahu (PAC, eng. *Powder Activated Carbon*) ima veće pore i manju unutarnju površinu. (3)

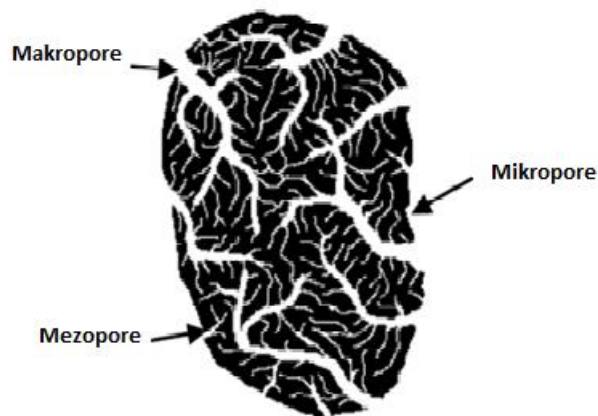
Ugljik je glavni element koji čini 85 – 90 % aktivnog ugljena. Ostali elementi, odnosno heteroatomi koji se pojavljuju su 0,5 % vodika, 0,5 % dušika, 1 % sumpora i 6 – 7 % kisika. Udio kisika u aktivnom ugljenu može iznositi i do 20 % ovisno o načinu pripreme. (3)

2.3.1. Veličina pora aktivnog ugljena

Aktivni ugljen ima mikrokristaličnu strukturu koja se počinje razvijati tijekom procesa karbonizacije. Aktivni ugljen sa slučajno raspoređenim mikrokristalima koji su dobro međusobno povezani ima dobro razvijenu specifičnu površinu. Ova porozna struktura je

također dodatno formirana procesima aktivacije ugljena. Proces aktivacije određuje volumen i veličinu aktivnih pora.

Prema IUPAC-u pore se dijele na mikropore, mezopore i makropore. Mikropore imaju radijus manji od 2 nm i čine 95 % površine aktivnog ugljena. Adsorpcijska energija je mnogo veća u mikroporama u usporedbi s većim mezoporama ili na površini bez pora jer dolazi do interferencije adsorpcijskih sila sa susjednim zidovima mikropora. Mezopore imaju radijus između 2 i 50 nm i čine do 5 % površine aktivnog ugljena. Specifična površina im iznosi do 200 m²/g. Radijus makropora je veći od 50 nm, a volumen pora iznosi 0,2 – 0,4 m³/g. Makropore nisu značajne za proces adsorpcije jer specifična aktivna površina iznosi 0,5 m²/g. Najčešće korištene vrste aktivnog ugljena imaju specifičnu površinu između 800 i 1500 m²/g.
(3)



Slika 2.4. Pore aktivnog ugljena

2.5. Aktivni ugljen proizveden od bioloških materijala

U praksi se od bioloških materijala najčešće koriste drvo, ljuske kokosa, sjemenke voća, itd. Sve su to jeftini i lako dostupni materijali s visokim sadržajem ugljika i malim anorganskim udjelom što ih čini pogodnim za izradu aktivnog ugljena. Biološki materijali trebaju imati mogućnost dobrog iskorištenja na aktivnom ugljenu u smislu adsorpcijskog kapaciteta. Anorganski materijal je neporozan i njegova prisutnost smanjuje kapacitet adsorpcije.

Sirovi (biološki) materijal prije karbonizacije mora proći određenu predpripremu što uključuje pripremu određenih veličina čestica i pranje vodom ili kiselinom kako bi se uklonila

prisutna nečistoća. Tijekom karbonizacije organski materijal se razgrađuje na plinovitu fazu bogatu vodikom, nižim ugljikovodicima i katranom i čvrstu fazu bogatu ugljikom. (4)

Marsagishvili i sur. (5) u svojem radu odredili su površinu aktivnog ugljena od ljusaka lješnjaka i drugih bioloških materijala. Rezultati su prikazani u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Usporedba specifičnih aktivnih površina adsorbensa dobivenih od bioloških materijala s aktivnim ugljenom

Adsorbens	BET aktivna površina, m²/g
Ljuske lješnjaka	637,33
Piljevina	492,95
Ljuske oraha	499,0
Aktivni ugljen	708,7

Iz tablice je vidljivo kako aktivni ugljen nastao od bioloških materijala ima značajno manju specifičnu aktivnu površinu od komercijalnog aktivnog ugljena, pri čemu ugljen dobiven od ljusaka lješnjaka ima najveću specifičnu aktivnu površinu za razliku od ostalih bioloških materijala.

2.6. Adsorpcijski sustavi

Adsorpcijski sustavi dijele se na šaržne, polukontinuirane i kontinuirane.

Šaržni proces odvija se u zatvorenoj posudi u kojoj su adsorbens i kapljevina u stalnom kontaktu bez dovoda ili odvoda kapljevine uz miješanje kako bi se poboljšao kontakt između adsorbensa i adsorbata. U polukontinuiranom procesu adsorbens se zadržava u posudi, a otopina se uvodi i odvodi iz posude kontinuiranim protokom. Kontinuirani proces se odvija istovremenim dovođenjem i odvođenjem otopine i po potrebi adsorbensa.

Proučavanje šaržne adsorpcije u malom mjerilu može dati važne parametre koji se upotrebljavaju u industriji na većem mjerilu, najčešće adsorpcijom u koloni. U usporedbi sa šaržnom adsorpcijom, kolonska je puno povoljnija zbog jednostavnije uporabe i bržeg adsorpcijskog procesa. Šaržna adsorpcija se najčešće koristi u laboratorijskim istraživanjima pri čemu se koriste male količine uzoraka. Šaržna adsorpcija je prikladna za mala mjerila, ali ne zadovoljava realne zahtjeve za industrijsku primjenu.

Proučavanje adsorpcijske ravnoteže u šaržnom sustavu omogućuje predviđanje učinkovitosti adsorbensa prije prelaska na veće mjerilo. Također omogućuje proučavanje odnosa između adsorbata i adsorbensa. Adsorpcijska ravnoteža se obično uspostavlja za 60 – 120 min.

Adsorpcija u koloni je polukontinuirani sustav u kojem dolazi do adsorpcije pri prvim slojevima aktivnog ugljena koji se brže zasićuju. Što se otopina više spušta prema izlazu kolone, to je adsorpcija veća i dolazi do potpunog zasićenja. Koncentracija otopine na početku eksponencijalno pada na nulu prije nego stigne do kraja adsorbensa. Prilikom daljnjeg prolaska kroz adsorbens, otopini koncentracija raste kako raste zasićenje adsorbensa. U trenutku potpunog zasićenja, izlazna otopina će imati istu koncentraciju kao i početna (postignuta je ravnoteža sustava). Ovaj način adsorpcije još se naziva i prijenos mase kroz čvrsti sloj adsorbensa (eng. *Fixed bed adsorption*). U kolonskoj adsorpciji, kontaktno vrijeme nije dugo kao u šaržnoj što nije dovoljno za uspostavu adsorpcijske ravnoteže. Iz navedenog se može pretpostaviti da šaržna adsorpcija ne opisuje dovoljno dobro kolonsku adsorpciju na većem mjerilu. Taj nedostatak se može riješiti ispitivanjem adsorpcije u koloni na manjem, odnosno laboratorijskom mjerilu. (6, 7)

Za uklanjanje nečistoća ponekad se koriste i višestruke šaržne adsorpcije koje se provode dva ili više puta. U prvom koraku otopina se pomiješa s adsorbensom, nakon postizanja ravnoteže odvaja se adsorbens od otopine pri čemu se dodaje nova količina adsorbensa. Svaka nova provedba adsorpcije uklanja sve manje i manje nečistoća kako koncentracija nečistoća u otopini opada. (8)

2.7. Uklanjanje organskih zagađivala iz vodenih otopina

Zbog veće zabrinutosti od potencijalno štetnog djelovanja organskih spojeva u vodi za ljudsko zdravlje, njihovo uklanjanje iz vode postalo je sve važnije tijekom proteklih godina.

2.6.1. Uklanjanje karboksilnih kiselina

Organska zagađivala koja se nalaze u otpadnim vodama procesa dobivanja goriva su uglavnom alifatske organske kiseline, fenoli i njihovi derivati. Među karboksilnim kiselinama

prisutnim u otpadnim vodama procesa dobivanja goriva najprisutnije su octena, propanska, butanska i pentanska kiselina. (9)

Iqbal i sur. (10) su promatrali adsorpciju alifatskih kiselina kao što su mravlja, octena, propanska i n-butanska kiselina na granuliranom aktivnom ugljenu. Adsorpcija je provedena u šaržnom sustavu te je promatrana u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji adsorbata. Primijećeno je da prema Traube-ovom pravilu brzina adsorpcije raste u rastućem homolognom nizu promatranih kiselina, odnosno povećanjem broja CH₂ skupina.

Promatrane temperature su bile 105, 300 i 800 °C. Pri temperaturi od 800 °C brzina adsorpcije je bila najveća. Pretpostavlja se da je došlo do raspada površinskog sloja oksida zbog čega je površina ugljena postala nepolarna pa je time bolje privlačila nepolarne ili slabo polarne organske kiseline.

Metin Hasdemeir i sur. (11) ispitivali su adsorpciju octene kiseline na aktivnom ugljenu od ljustaka lješnjaka, kore naranče i sjemenki lubenice. Aktivne ugljene su pripremili na tri načina: bez aktivatora, s fosfornom kiselinom i cinkovim kloridom koji su služili kao kemijski aktivatori. Adsorpciju octene kiseline proveli su šaržnim postupkom. Ugljen od lješnjaka aktiviran fosfornom kiselinom dao je najbolje rezultate u uklanjanju octene kiseline te je njemu određena aktivna površina ovisno o koncentraciji kiseline i temperaturi pri kojoj je provedena aktivacija.

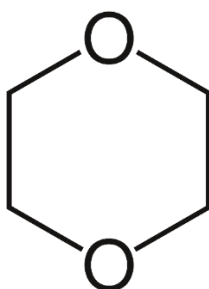
Tablica 2.2. Specifične aktivne površine ugljena od ljustaka lješnjaka ovisno o koncentraciji kiseline i temperaturi aktivacije

Ugljen od ljustaka od lješnjaka	Koncentracija fosforne kiseline (w/%)	Temperatura aktivacije (°C)	Specifična površina S_{BET} (m²/g)
1	30	300	270,872
2	60	300	317,418
3	30	500	481,462
4	60	500	717,738

Iz tablice je vidljivo kako specifična aktivna površina postaje veća povećanjem koncentracije kiseline i temperature pri kojoj je provedena aktivacija – najveća specifična aktivna površina od 717,738 m²/g dobivena je pri koncentraciji fosfatne kiseline $w = 60\%$ i $t = 500\text{ °C}$. Specifična aktivna površina komercijalnog praškastog aktivnog ugljena koja je proučavana u ovom radu je bila veća od 800 m²/g.

2.6.2. Uklanjanje 1,4 – dioksana iz vode

1,4 – dioksan je zagađivač koji se detektira u podzemnim i površinskim vodama. Upotrebljava se kao otapalo za razna bojila, antifriz, tekućina za odleđivanje zrakoplova, a nastaje i kao nusprodukt proizvodnje polietilen teraftalata (PET). Može biti prisutan u proizvodima za osobnu njegu kao što su šamponi, dezodoransi, itd. Svjetska zdravstvena organizacija predlaže maksimalnu koncentraciju 1,4-dioksana u vodi za piće 50 µg/L, a pojedine zemlje propisuju znatno niže koncentracije ispod 10 µg/L zbog opasnosti od potencijalno kancerogenog učinka.



Slika 2.5. Struktura 1,4-dioksana

Adsorpcija 1,4 – dioksana se dugo smatrala neučinkovitom zbog njegove velike topljivosti u vodi, ali neki adsorbensi pokazuju veliki potencijal u uklanjanju dioksana iz vodenih otopina što je prikazano u tablici 2.3. Granulirani aktivni ugljen može adsorbirati značajno manju količinu dioksana od nekih drugih adsorbensa kao što su zeoliti, titanijev silikat, titanijev silikat sa sulfonskim funkcionalnim skupinama ili Ambersorb 560 polimer. Granulirani aktivni ugljen dobiven od piljevine (biološkog materijala) može adsorbirati najmanju količinu dioksana u usporedbi s preostalim navedenim adsorbensima. (12)

Tablica 2.3. Količina adsorbiranog 1,4-dioksana kod različitih vrsta adsorbensa

Adsorbens	Maksimalna količina adsorbiranog 1,4-dioksana (mg 1,4-dioksan/g adsorbensa)
Norit 1240 GAC	59,56
GAC dobiven od piljevine	0,410
ZSM-5 zeolit	22,44 – 107,36
Titanijev silikat (TS - 1)	85,1
Titanijev silikat s tiolskim funkcionalnim skupinama (TS - SH)	112
Titanijev silikat sa sulfonskim funkcionalnim skupinama (TS – SO ₃ H)	164
Ambersorb 560 polimer	≈ 200

Fukuhara i sur. (13) proučavali su adsorpciju 1,4 – dioksana iz vodenih otopina na različitim vrstama aktivnog ugljena pripremljenog od bioloških materijala. Aktivni ugljen je pripremljen direktnom aktivacijom u rotacijskoj peći, bez karbonizacije (ovaj način dobivanja aktivnog ugljena je patentiran).

Tablica 2.4. Vrste aktivnih ugljena, materijal iz kojeg je izgrađen i aktivna površina

Aktivni ugljen	Komercijalno ime	Materijal	oblik	Aktivna površina m²/g
AC-A1	Taiko CW830A	Kokosova ljuska	Granulirani	1060
AC-A2	Taiko CW830AZ	Kokosova ljuska	Granulirani	1810
AC-B1	Taiko FE10	Fenolna smola	Vlaknasti	1162
AC-B2	Taiko FE15	Fenolna smola	Vlaknasti	1628
AC-C1	Taiko GL130A	Ugljen	Granulirani	1000
AC-C2	-	Ugljen	Granulirani	1102
AC-C3	-	Ugljen	Praškasti	1187
AC-D	Taiko W	Piljevina	Praškasti	983

Tablica 2.5. prikazuje rezultate adsorpcije 1,4-dioksana na različitim vrstama aktivnog ugljena. Adsorpcija je provedena šaržno pri temperaturi od 23 °C tijekom 24 h uz neprestano mješanje, a koncentracija dioksana je iznosila 50 µg/L.

Najveću količinu dioksana može adsorbirati aktivni ugljen AC-D, čak 410 µg/g ugljena. Taj rezultat je poprilično neočekivan s obzirom na najmanju aktivnu površinu. Fukuhara i sur. zaključili su da aktivna površina nema toliki utjecaj na adsorpciju 1,4-dioksana kao površinska kemija samog aktivnog ugljena.

Tablica 2.5. Količina adsorbiranog 1,4-dioksana ovisno o vrsti aktivnog ugljena

Aktivni ugljen	Količina adsorbiranog 1,4 – dioksana (µg/g)
AC-A1	65,2
AC-A2	26,9
AC-B1	71,1
AC-B2	73,0
AC-C1	22,9
AC-C2	64,4
AC-C3	4,0
AC-D	410,0

U ovom radu specifične aktivne površine ugljena dobivenih iz bioloških materijala su neočekivano velike u usporedbi s komercijalnim ugljenom. Takva velika specifična aktivna površina je prikladna za industrijsku primjenu i direktno ovisi o načinu pripreme aktivnog ugljena (patent). Aktivne površine ugljena dobivenih iz bioloških materijala klasičnim postupkom karbonizacije i aktivacije su značajno manje kao što su pokazali Marsagishvili i sur. (5) i Metin Hasdemeir i sur. (11)

3. Eksperimentalni dio

3.1. Izrada aktivnog ugljena

Za istraživanje korišten je komercijalni GAC (veličine čestica 2 – 4 mm) te dvije vrste ugljena pripremljene od ljustica lješnjaka. Za obradu ljustica lješnjaka korišteni su mlin i sito. Za pripravu aktivnog ugljena metodom žarenja i aktiviranja u sumpornoj kiselini (metoda 1) korišteni su plamenik, 96 % sumporna kiselina, Büchner-ov lijevak, pH metar i sušionik dok su za pripravu aktivnog ugljena metodom aktivacije u klorovodičnoj kiselini (metoda 2) korištene reagens boce, klorovodična kiselina ($c = 0,75 \text{ mol/L}$), vodena kupelj, termometar, Büchner-ov lijevak i eksikator.

Prvi korak u provedbi eksperimentalnog dijela bilo je čišćenje lješnjaka. Lješnjaci su čišćeni ručno spravom za lješnjake pri čemu su odvajane ljustice. Ljustice su zatim mljevene ručnim mlinom. Izmljevene ljustice su prosute kroz sito pri čemu su dobivene čestice sljedećih veličina: manje od 800 μm , od 800 μm do 2,5 mm i veće od 2,5 mm. Za pripravu aktivnog ugljena metodom 1 i metodom 2 korištene su ljustice veličine između 800 μm i 2,5 mm.

3.1.1. Priprava aktivnog ugljena metodom 1

Ljustice od lješnjaka su grijane nad plamenikom u digestoru sve dok se nije prestao razvijati dim. Nakon karbonizacije pougljene ljustice su ohlađene na sobnu temperaturu, a zatim aktivirane s 40 mL 96 % sumporne kiseline (tako da sav nastali ugljen bude potopljen kiselinom). Ugljen namočen kiselinom ostavljen je 24 h na sobnoj temperaturi. Smjesa je filtrirana preko Büchner-ovog lijeka pri čemu je isprana nekoliko puta destiliranom vodom dok pH isprane vode nije dosegla vrijednost 3,5. Ugljen je prebačen u posudicu i stavljen u sušionik na 105 °C u trajanju od 3 h. Nakon hlađenja tako dobiveni aktivni ugljen je spremljen u staklenu posudu.

3.1.2. Priprava aktivnog ugljena metodom 2

5 g ljustica od lješnjaka stavljeno je u reagens bocu od 250 mL kojoj je zatim dodano 200 mL klorovodične kiseline koncentracije 0,75 mol/L. Boce su zatvorene čepom i stavljene u vodenu kupelj 4 h na 70 °C. Temperatura u kupelji je kontrolirana termometrom. Zatim je

ugljen filtriran Büchner-ovim lijevkom i ispran nekoliko puta destiliranom vodom. Ugljen je prebačen u staklenu posudicu i stavljen u eksikator na sušenje.

3.2. Određivanje specifične površine aktivnog ugljena

Specifična površina određena je snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika pomoću uređaja ASAP 2000 (*Micromeritics, SAD*). Ovom metodom odredila se specifična površina, veličina pora i raspodjela veličina pora. Uzorak je smješten u vakuumskoj komori pri konstantnoj i vrlo niskoj temperaturi, najčešće temperaturi tekućeg dušika ($-195,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Uzorak se podvrgavao širokom rasponu tlakova da bi se dobile izoterme adsorpcije i desorpcije. Mjerio se volumen adsorbiranog plina u porama u ovisnosti o parcijalnom tlaku i konstantnoj temperaturi. Adsorpcijska izoterma opisuje se najčešće B.E.T. jednačbom:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{c-1}{cn_m} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (3)$$

gdje je P tlak adsorpcije, P_0 tlak zasićenja isparavanja, c konstanta, n množina adsorbirane tvari, n_m količina tvari adsorbirana u monosloju.

Volumen adsorbiranog dušika proporcionalan je specifičnoj površini tijela. Specifična površina je realna površina u kojoj su uključene sve mikroskopski male neravnine i pore. Specifična površina (S) određena je pomoću jednačbe:

$$S = N_A \cdot n_m \cdot \sigma, \quad (4)$$

gdje je N_A Avogadrov-a konstanta.



Slika 3.1. Uređaj za određivanje veličina pora, ASAP 2000 (*Micromeritics, SAD*)

Prije same analize, tzv. otplinjavanjem uklanja se vlaga i eventualne nečistoće koje mogu začepiti ili ispuniti pore. Odvagnuta količina uzorka stavljena je u staklenu kivetu, postavljena u uređaj te je provedeno otplinjavanje pri 300 °C do postizanja vakuuma ($1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa).

3.3. Adsorpcija na aktivnom ugljenu

Za adsorpciju organskih kiselina na aktivnom ugljenu korišteno je standardno laboratorijsko posuđe, analitička vaga preciznosti 0,0001 g, posudice za vaganje, vodena kupelj, termometar, octena i mravlja kiselina, natrijev hidroksid ($c = 0,5$ mol/L) i fenolftalein kao indikator. Za adsorpciju dioksana na aktivnom ugljenu korišteno je standardno laboratorijsko posuđe, analitička vaga preciznosti 0,0001 g, posudice za vaganje, vodena kupelj, termometar i analizator ugljika (TOC).

3.3.1. Adsorpcija organskih kiselina na aktivnom ugljenu

Na početku je uključen termostat i temperatura tijekom provedbe eksperimenta je iznosila $27,38 \pm 1,88$ °C.

Pripremljeno je pet otopina po 250 mL kiselina (octena i mravlja) u odmjernim tikvicama koncentracija 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 i 0,9 mol/L iz matične otopine koncentracije 4 mol/L. U posudicu za vaganje izvagano je $1 \pm 0,25$ g aktivnog ugljena koji je stavljen u reagens bocu od 250 mL. Trbušastom pipetom uzet je alikvot od 100 mL kiseline i pomiješan je s aktivnim ugljenom. Boca je zatim odmah stavljena u termostat. Postupak miješanja aktivnog ugljena s kiselinom ponovljen je na opisani način za preostale koncentracije kiselina pri čemu je zabilježeno vrijeme. Sve boce su bile u kupelji jednako dugo.

Dok su se boce termostatirale u kupelji, odrađena je početna koncentracija kiselina. U Erlenmeyer-ovu tikvicu stavljen je alikvot kiseline trbušastom pipetom. Alikvot je uzet tako da pri titraciji utrošak NaOH bude blizu optimalnih 5 - 15 mL. Alikvoti kiselina su titrirani s natrijevom lužinom koncentracije 0,5 mol/L uz fenolftalein kao indikator. Za svaku koncentraciju napravljene su 3 titracije zbog smanjenja pogreške.

Nakon 90 min boce su se vadile jedna po jedna iz termostata (onim redosljedom kojim su stavljene) kako bi sve bile jednako dugo u kupelji. Smjesa se filtrirala u opranu odmjernu tikvicu. Na kraju je određena koncentracija kiseline nakon adsorpcije titracijom na prethodno opisan način uz NaOH.

Temperatura je praćena termometrom i bilježena je svakih pola sata.

Postupak se ponavljao posebno za svaku kiselinu i vrstu aktivnog ugljena.

3.3.2. Adsorpcija 1,4-dioksana na aktivnom ugljenu

Pripremljena je temeljna matična otopina čija je koncentracija iznosila 1000 mg/L. Iz matične otopine od 1000 mg/L pripremljeno je 5 otopina 1,4-dioksana po 250 mL koncentracija 25, 50, 100, 250 i 500 mg/L.

U posudicu za vaganje izvagano je $1 \pm 0,25$ g aktivnog ugljena koji je stavljen u reagens bocu od 250 mL. Trbušastom pipetom uzet je alikvot od 100 mL 1,4-dioksana i pomiješan je s aktivnim ugljenom. Boca je zatim odmah stavljena na termostat. Postupak miješanja aktivnog ugljena s 1,4-dioksanom ponovljen je na opisani način za preostale koncentracije pri čemu se zabilježilo vrijeme. Sve boce su bile u kupelji jednako dugo (90 min). Temperatura u kupelji je iznosila $27,65 \pm 0,49$ °C.

Koncentracije otopina prije i nakon adsorpcije praćene su pomoću ukupnog ugljika (TC) koje su određivane na analizatoru ugljika Shimadzu TOC-V_{WS} (Japan).

4. Rezultati i rasprava

4.1. Karakterizacija ugljena

Specifična površina određena je snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika pomoću uređaja ASAP 2000 (*Micromeritics, SAD*). Rezultati se nalaze u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Specifične površine aktivnih ugljena

Vrsta aktivnog ugljena	Specifična površina S_{BET} (m ² /g)
GAC (komercijalni)	804,8
Ugljen od ljsaka lješnjaka pripremljen metodom 1	135,9
Ugljen od ljsaka lješnjaka pripremljen metodom 2	/

Površina komercijalnog GAC-a iznosila je 804,8 m²/g što je očekivani rezultat za komercijalni aktivni ugljen čija specifična površina obično iznosi između 800 i 1500 m²/g. (3)

Površina ugljena od ljsaka lješnjaka pripremljenog metodom 1 je dosta manja od komercijalnog aktivnog ugljena i iznosila je 135,9 m²/g. Razlog ovako male površine može biti karbonizacija u prisutnosti zraka, dok se u industrijskom postupku koristi inertna atmosfera dušika ili argona. Također nije aktiviran fizikalnim postupkom uz prisutnost CO₂ ili druge atmosfere navedene u općem dijelu. Aktivni ugljen pripremljen metodom 1 aktiviran je s 96 % sumpornom kiselinom tijekom 24 h. Površina bi mogla biti drugačija ako se upotrijebi druga kiselina kao fosforna koja se obično koristi u industriji ili neka druga tvar poput cinkovog klorida ili kalijevog hidroksida. (2)

Ovom metodom nije bilo moguće odrediti specifičnu površinu ugljena od ljsaka lješnjaka pripremljenog metodom 2 jer se prije same analize u procesu otplinjavanja pri 300 °C uzorak počeo raspadati. Uzrok tome je što nije bila provedena karbonizacija u postupku izrade, već je ugljen aktiviran samo kuhanjem u klorovodičnoj kiselini $c = 0,75$ mol/L tijekom 4 h na 70 °C.

Ovom metodom također su određeni volumen pora, volumen mikropora (< 2 nm) i srednji promjer pora. Iz tablice 4.2. je vidljivo da GAC ima veći volumen pora i mikropora od ugljena od ljsaka lješnjaka pripremljenog metodom 1, a srednji promjer pora je isti kod obje

vrste aktivnog ugljena. Kao i kod određivanja specifične površine ugljena, ovom metodom nije bilo moguće odrediti volumen pora i srednji promjer pora ugljena od ljustaka lješnjaka pripremljenog metodom 2 jer u procesu dobivanja nije provedena karbonizacija.

Tablica 4.2. Volumen pora, volumen mikropora i srednji promjer pora

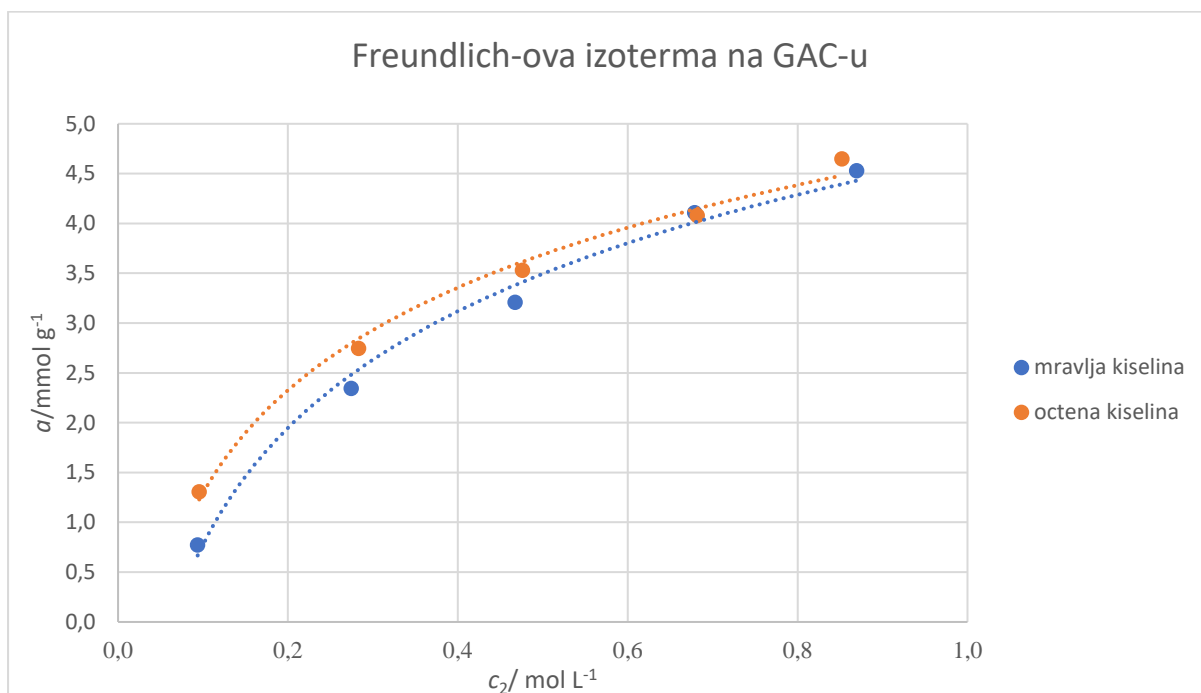
Vrsta ugljena	$V_{\text{pora}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikropora}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_{\text{srednji}}, \text{nm}$
GAC (komercijalni)	0,0519	0,2850	1,5
Ugljen od ljustaka lješnjaka pripremljen metodom 1	0,0124	0,0453	1,5
Ugljen od ljustaka lješnjaka pripremljen metodom 2	/	/	/

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da ugljen od ljustaka lješnjaka pripremljeni metodom 1 podosta su lošiji od komercijalnog aktivnog ugljena.

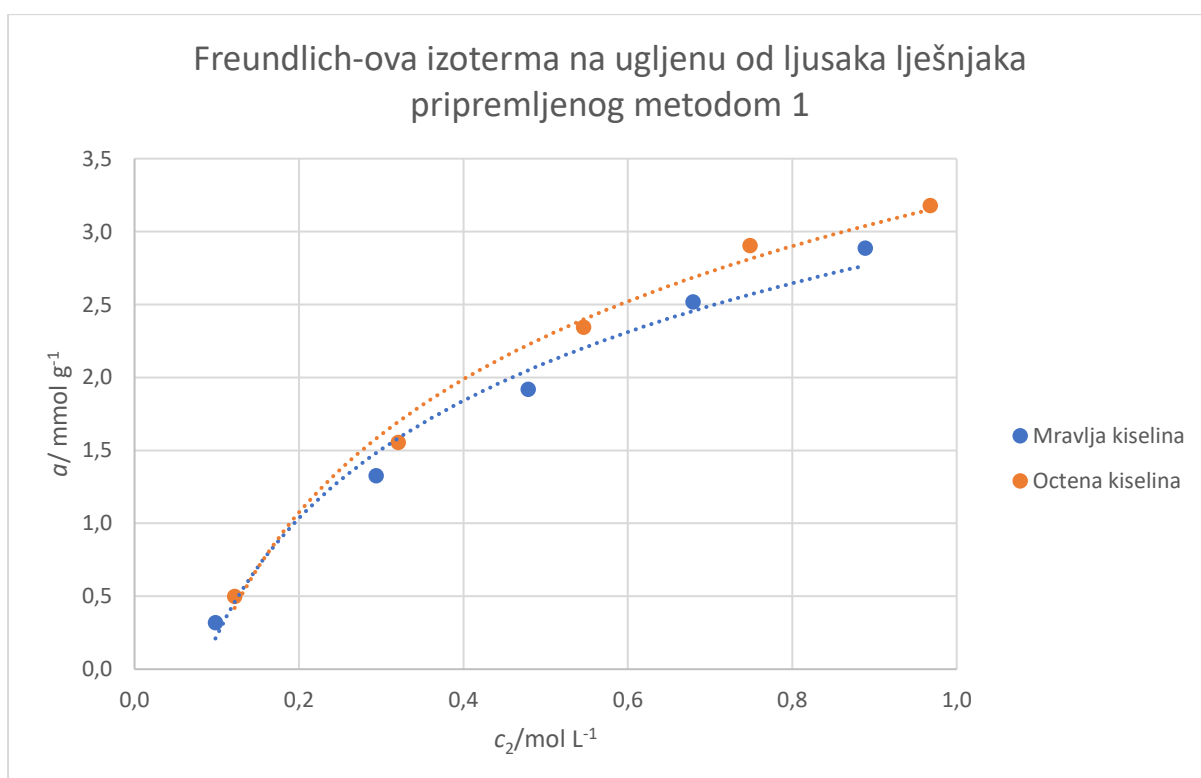
4.2. Adsorpcija organskih kiselina na aktivnom ugljenu

Adsorpcijske izoterme koje prikazuju adsorpciju mravlje i octene kiseline pri temperaturi od $27,38 \pm 1,88 \text{ }^\circ\text{C}$ na svim vrstama aktivnog ugljena prikazane su na slikama 4.1. - 4.3. Vidljivo je da izoterme pripadaju tipu I. Kako raste koncentracija kiseline, raste i količina adsorbirane tvari po gramu aktivnog ugljena. Iz izoterme je vidljivo da se niti na jednom aktivnom ugljenu ne postiže maksimum kapaciteta adsorpcije (potpuno izravnavanje krivulje) za koje je potrebna veća koncentracija kiseline.

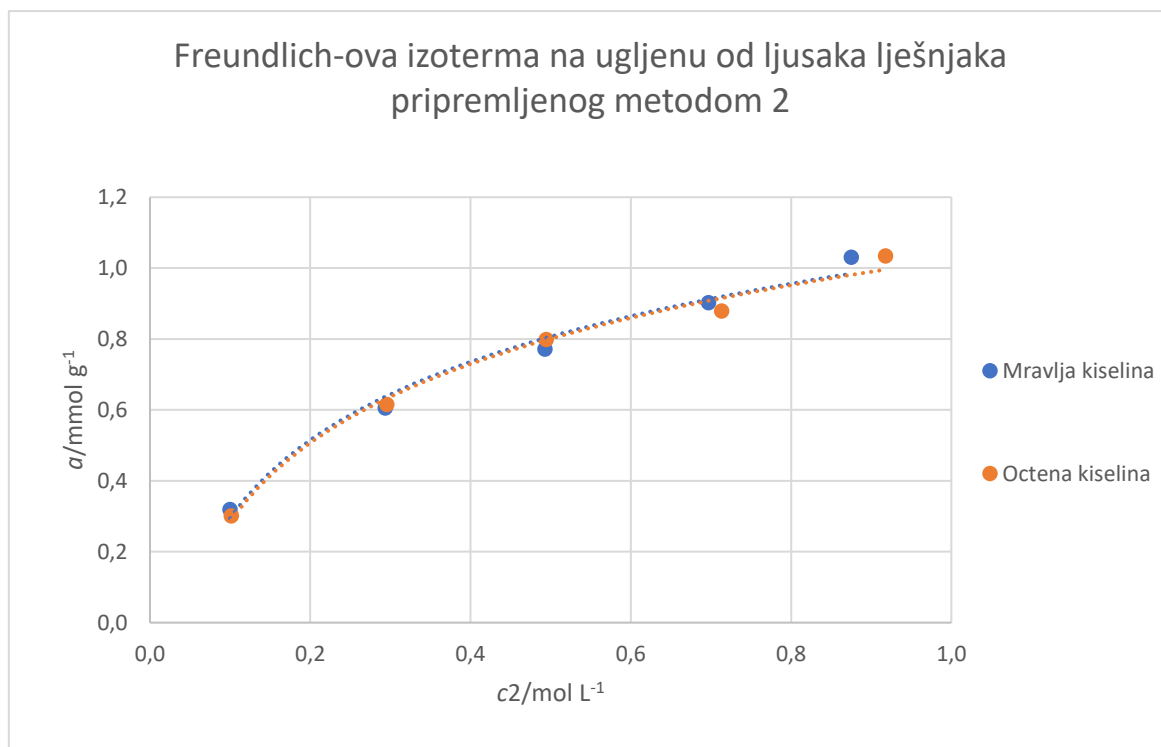
Iz izoterme se može vidjeti da najveću količinu kiseline može adsorbirati GAC, zatim ugljen od ljustaka lješnjaka dobiven metodom 1, a najmanju količinu ugljen od ljustaka lješnjaka dobiven metodom 2. Razlog tome može biti veličina specifične površine koja je najveća kod GAC-a pa zato može adsorbirati najviše kiseline. Specifična površina je nešto manja kod ugljena od lješnjaka dobivenog metodom 1 pa je zato adsorpcija slabija. Ugljen od ljustaka lješnjaka dobiven metodom 2 pokazuje najmanju mogućnost adsorpcije karboksilnih kiselina vjerojatno jer nije provedena karbonizacija tijekom njegovog dobivanja što nas ujedno dovodi do zaključka da je vjerojatno specifična površina najmanja.



Slika 4.1te. Freundlich-ove izoterme za mravlju i octenu kiselinu na GAC-u



Slika 4.2. Freundlich-ove izoterme za mravlju i octenu kiselinu na ugljenu od ljesaka lješnjaka dobivenog metodom 1

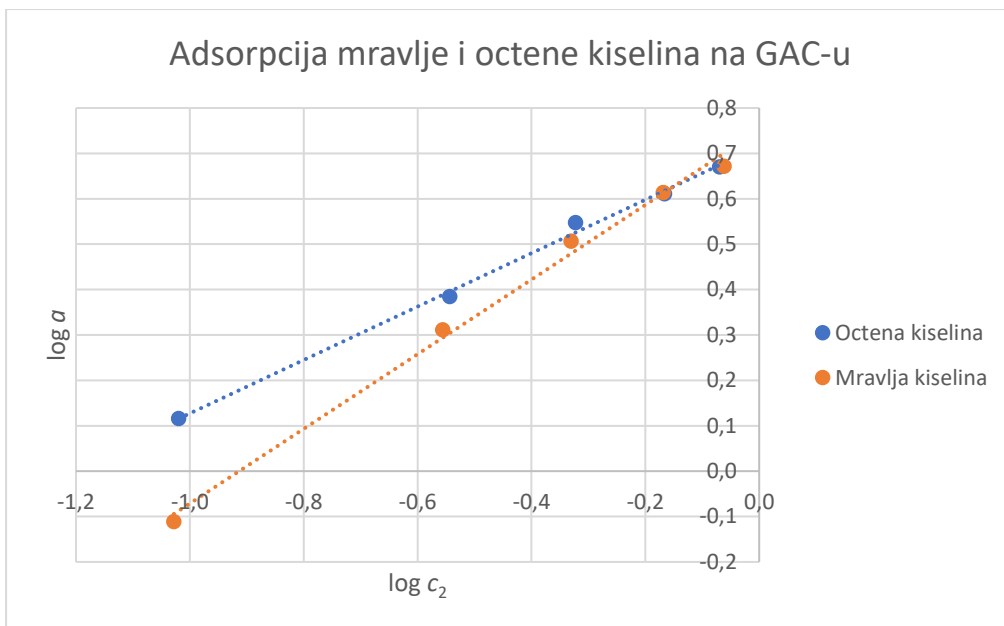


Slika 4.3. Freundlich-ove izoterme za mravlju i octenu kiselinu na ugljenu od ljustaka lješnjaka dobivenog metodom 2

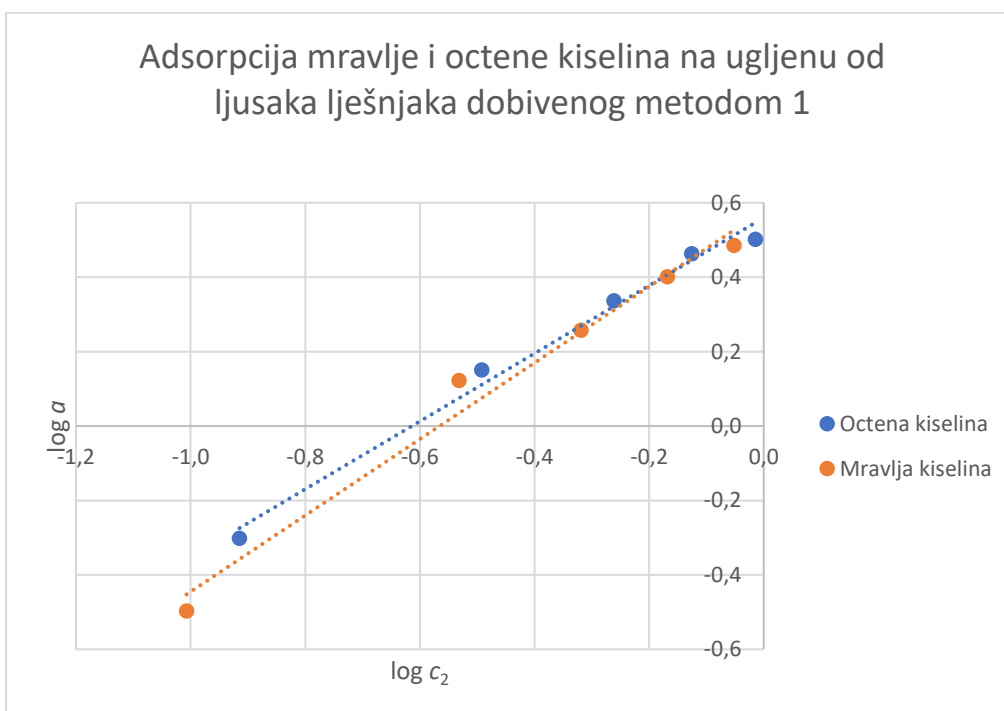
Iz lineariziranih oblika izoterme mogu se odrediti parametri Freundlich-ove izoterme K_f i $1/n$. K_f govori o kapacitetu adsorpcije gdje veća vrijednost predstavlja veći kapacitet za adsorpciju, a $1/n$ govori o intenzitetu adsorpcije gdje je uz veću vrijednost pogodnija adsorpcija. Linearizirani oblici Freundlich-ovih izoterme prikazani su na slikama 4.4. - 4.6.

Usporedbom grafičkih prikaza lineariziranih Freundlich-ovih izoterme i konstanti K_f i $1/n$ (tablice 4.3. i 4.4.) može se vidjeti da je najveća razlika u afinitetu za adsorpciju mravlje i octene kiseline izražena kod GAC-a, dok su konstante K_f i $1/n$ slične kod aktivnih ugljena od ljustaka lješnjaka dobivenih metodom 1 i 2 (sličan afinitet za adsorpciju).

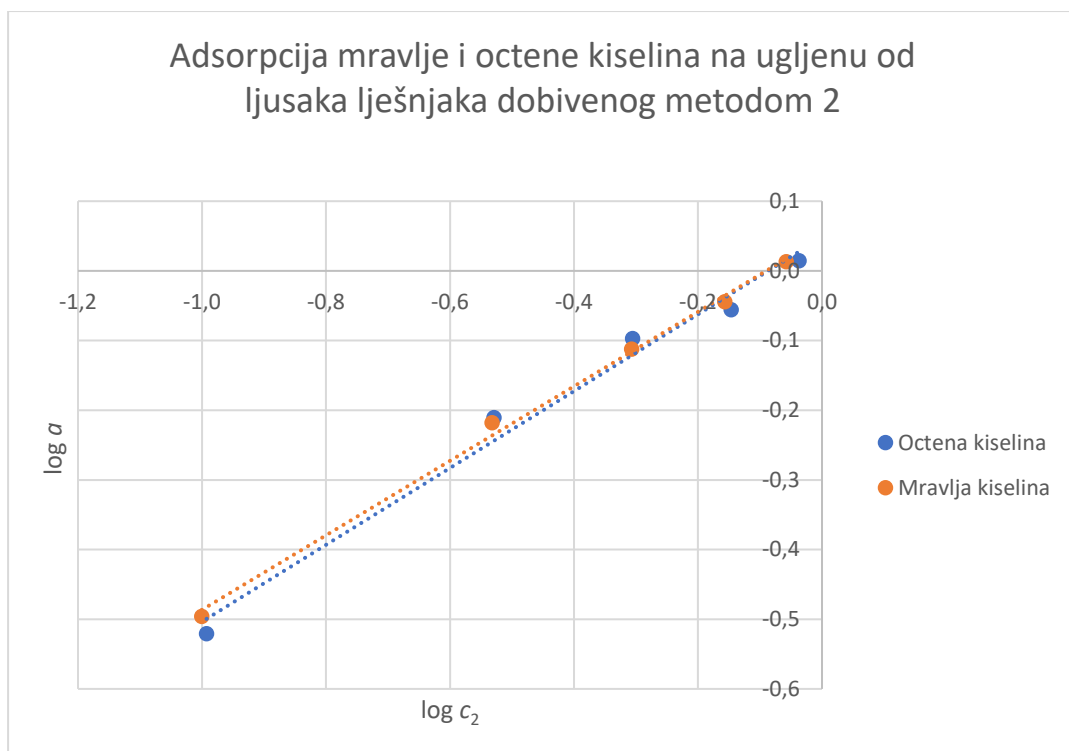
Na GAC-u se vidi da se pri nižim koncentracijama octena kiselina adsorbira bolje nego mravlja slijedeći Traube-ovo pravilo. Ova pojava nije toliko izražena kod ostalih aktivnih ugljena.



Slika 4.4. Adsorpcija organskih kiselina na GAC-u



Slika 4.5. Adsorpcija organskih kiselina na ugljenu od ljustaka lješnjaka dobivenog metodom 1



Slika 4.6. Adsorpcija organskih kiselina na ugljenu od ljustaka lješnjaka dobivenog metodom 2

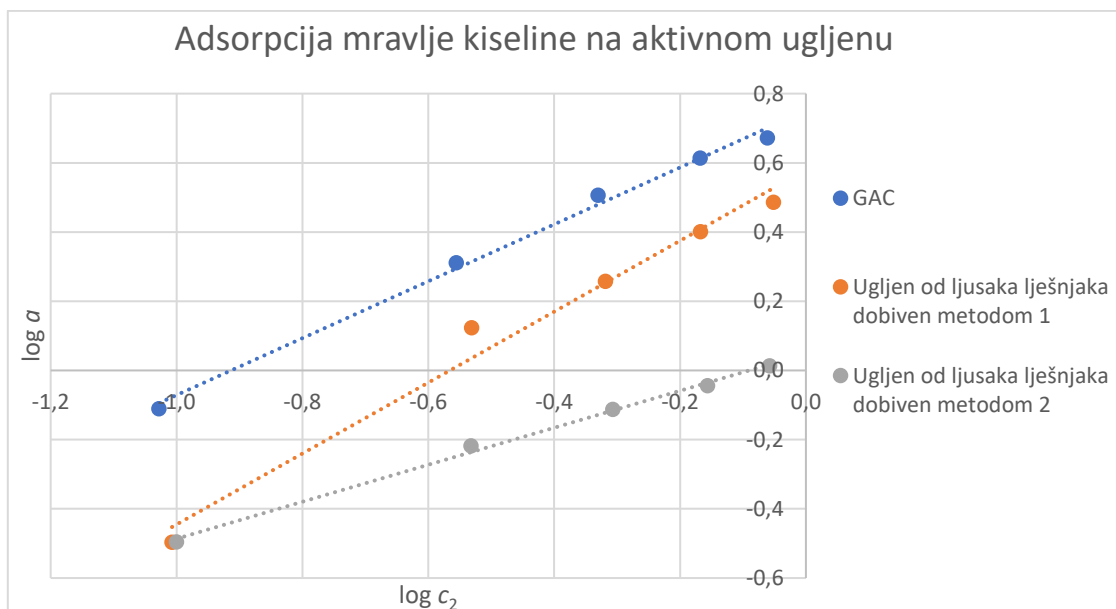
Tablica 4.3. Konstante K_f i $1/n$ za mravlju kiselinu

	GAC	Ugljen od ljustaka lješnjaka dobiven metodom 1	Ugljen od ljustaka lješnjaka dobiven metodom 2
K_f	5,64	3,80	1,12
$1/n$	0,82	1,03	0,54

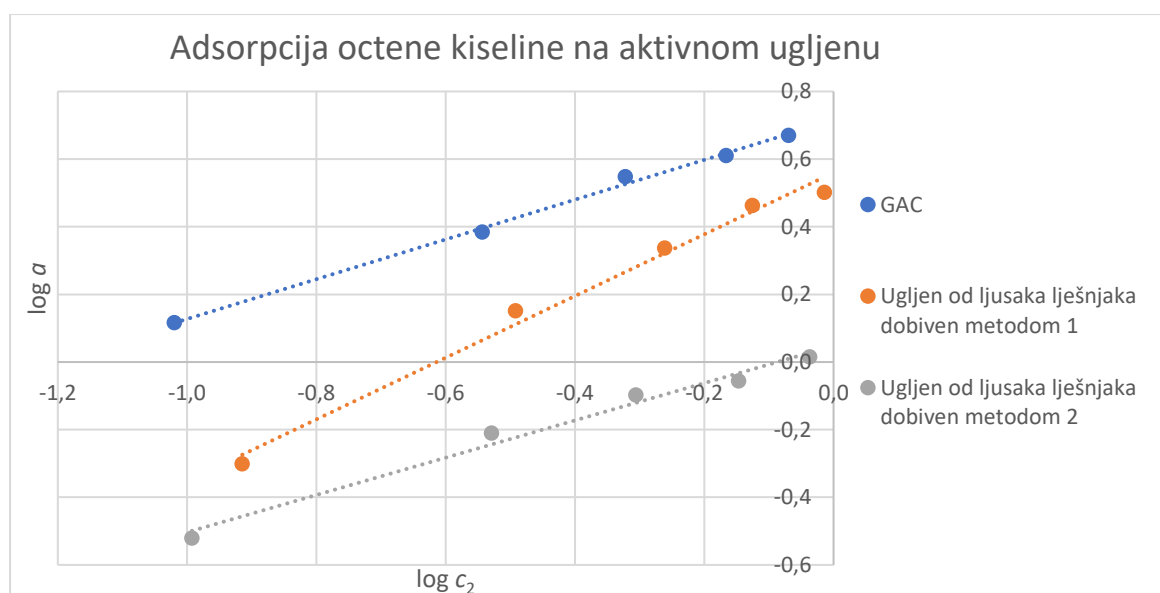
Tablica 4.4. Konstante K_f i $1/n$ za octenu kiselinu

	GAC	Ugljen od ljustaka lješnjaka dobiven metodom 1	Ugljen od ljustaka lješnjaka dobiven metodom 2
K_f	5,19	3,63	1,12
$1/n$	0,59	0,91	0,55

Zbog lakše usporedbe adsorpcije pojedinih kiselina na svim vrstama aktivnih ugljena, linearni oblici izoterma su prikazani na slikama 4.7. i 4.8. Iz grafova je vidljivo da najveću količinu kiselina može adsorbirati GAC, zatim ugljen od ljustaka lješnjaka dobiven metodom 1, a najmanju količinu ugljen od ljustaka lješnjaka dobiven metodom 2.



Slika 4.7. Usporedba lineariziranih oblika Freundlich-ovih izoterma mravlje kiseline na aktivnom ugljenu

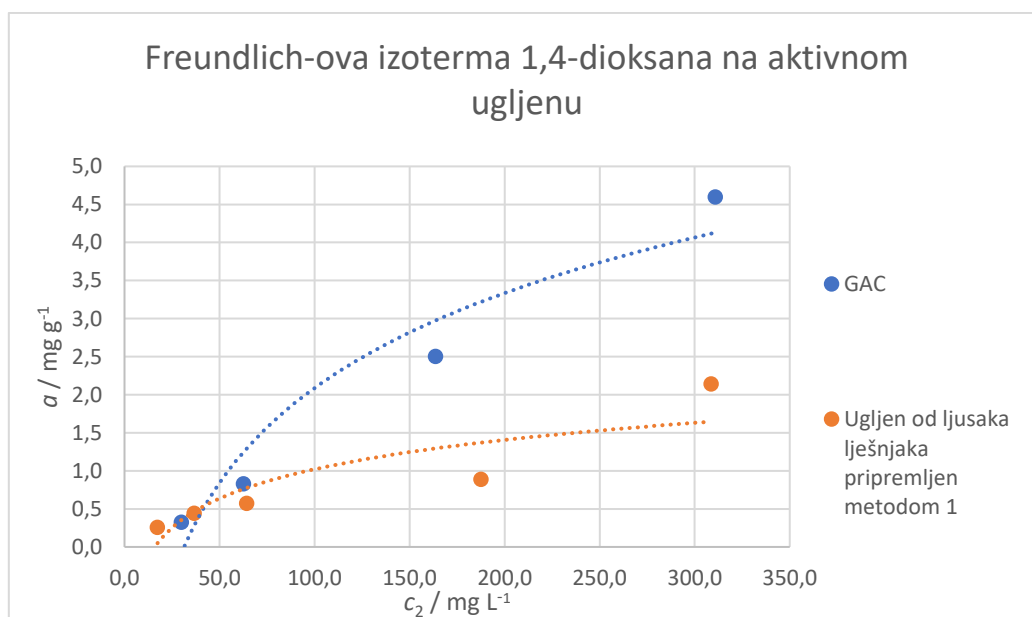


Slika 4.8. Usporedba lineariziranih oblika Freundlich-ovih izoterma octene kiseline na aktivnom ugljenu

4.3. Adsorpcija 1,4-dioksana na aktivnom ugljenu

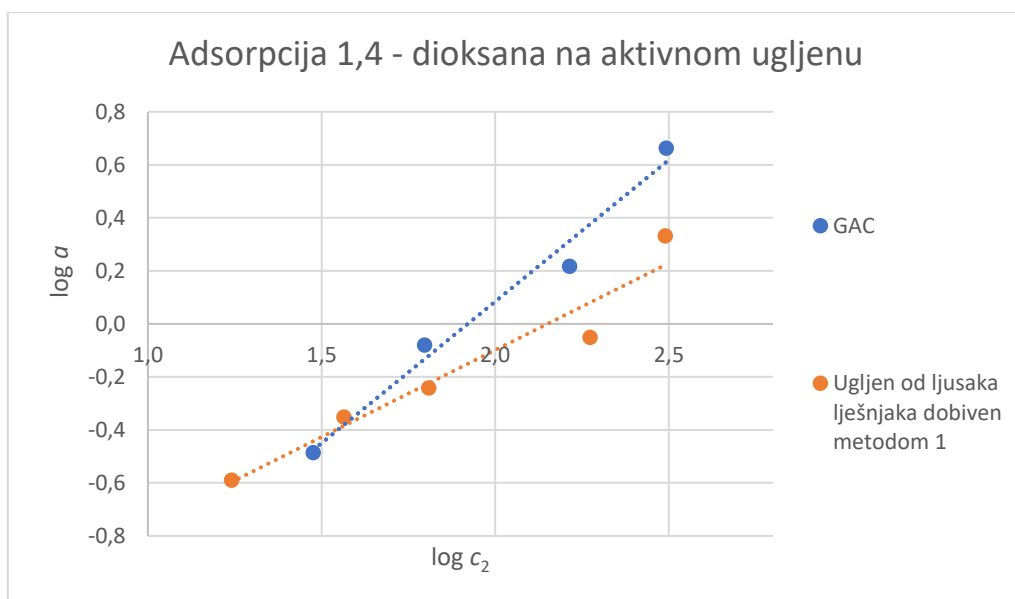
Adsorpcijske izoterme koje prikazuju adsorpciju 1,4-dioksana pri temperaturi od $27,65 \pm 0,49$ °C na aktivnom ugljenu prikazane su na slici 4.9. Vidljivo je da izoterme pripadaju tipu I. Kako raste koncentracija 1,4-dioksana, raste i količina adsorbirane tvari po gramu aktivnog ugljena. Kod adsorpcijske izoterme za ugljen od ljustaka lješnjaka koji je pripremljen metodom 1 primjećuje se izravnavanje krivulje (postiže se maksimum adsorpcije), dok se ta pojava ne vidi na GAC-u.

Metodom pomoću TOC-a nije bilo moguće odrediti količinu adsorbiranog 1,4-dioksana na ugljenu od ljustaka lješnjaka pripremljenom metodom 2 jer su koncentracije nakon adsorpcije bile veće od početnih. Razlog tome može biti reakcija 1,4-dioksana s ugljenom ili je ugljen otpuštao nečistoće u otopinu koje su smetale pri analizi. Uzrok tim pojavama može biti to što nije provedena karbonizacija u postupku pripreme.



Slika 4.9. Freundlich-ova izoterma adsorpcije 1,4-dioksana

Iz lineariziranih oblika Freundlich-ovih izoterma određene su konstante K_f i $1/n$. Na temelju grafova vidi se da GAC može adsorbirati veću količinu 1,4-dioksana od ugljena pripremljenog od ljustaka lješnjaka metodom 1.



Slika 4.10. Usporedba lineariziranih oblika Freundlich-ovih izoterma 1,4-dioksana na aktivnom ugljenu

Tablica 4.5. Konstante K_f i $1/n$ za 1,4-dioksan

	GAC	Ugljen od ljosaka lješnjaka dobiven metodom 1	Ugljen od ljosaka lješnjaka dobiven metodom 2
K_f	$7,27 \cdot 10^{-3}$	0,04	/
$1/n$	1,13	0,66	/

5. Zaključci

U ovom radu ispitivana je adsorpcija mravlje i octene kiseline te 1,4-dioksana na GAC-u (komercijalnom ugljenu) i ugljenu od ljustaka lješnjaka dobivenog metodom 1 i metodom 2. Adsorpcija je provedena šaržnim postupkom pri temperaturi od $27,38 \pm 1,88$ °C za karboksilne kiseline i $27,65 \pm 0,49$ °C za 1,4-dioksan. Usporedbom dobivenih rezultata s ASAP-a i Freundlich-ovih izoterma mogu se dobiti sljedeći zaključci:

- specifična aktivna površina je veća kod GAC-a u usporedbi s ugljenom od ljustaka lješnjaka dobivenog metodom 1,
- volumeni pora i mikropora veći su kod GAC-a nego kod ugljena od ljustaka lješnjaka dobivenog metodom 1, dok je srednji promjer pora isti kod obje vrste aktivnog ugljena,
- octena kiselina se adsorbira bolje od mravlje na GAC-u slijedeći Traube-ovo pravilo (ova pojava nije toliko izražena kod ugljena od ljustaka lješnjaka dobivenih metodom 1 i 2),
- najveću količinu karboksilnih kiselina može adsorbirati GAC, zatim ugljen od ljustaka lješnjaka dobiven metodom 1, a najmanju ugljen od ljustaka lješnjaka dobiven metodom 2 i
- GAC može adsorbirati veću količinu 1,4-dioksana od ugljena od ljustaka lješnjaka dobivenog metodom 1.

6. Popis simbola i kratica

a – količina adsorbirane tvari po masi aktivnog ugljena (mmol g^{-1})

c_2 – ravnotežna koncentracija

d – srednji promjer pora (nm)

K_f – kapacitet adsorpcije

n – množina adsorbirane tvari (mol)

$1/n$ – intenzitet adsorpcije

N_A – Avogadrova konstanta

n_m - količina tvari adsorbirana u monosloju

P – tlak adsorpcije

P_0 - tlak zasićenja isparavanja

S – specifična površina ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

t – temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

$V_{\text{mikropora}}$ – volumen mikropora ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

V_{pora} – volumen pora ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

w – maseni udio

Kratice

B.E.T. izoterma - Brunauer, Emmet, Teller izoterma

GAC – granulirani aktivni ugljen

PAC – ugljen u prahu

7. Literatura

- (1) Seader, J.D., Henley, E.J., Roper, D. K., Separation Process Principles, Chemical and Biochemical Operations, third edition, John Wiley & Sons, Inc., Danvers, 2010., str. 568. – 585.
- (2) Marsh, H., Reinoso, F.R., Activated Carbon, Elsevier Ltd., Danvers, 2006., str. 8. – 9.
- (3) Bansal, R. C., Goyal, M., Activated Carbon Adsorption, Taylor and Francis Group, Boca Ration, 2005., str. 1.-5.
- (4) Bandosz, T. J., Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier Ltd, Oxford, 2006., str. 12. – 17.
- (5) Marsagishvili, T. , Tatishvili, G., Ananiashvili, N., Giorgadze, N., Samkhardze, Z., Tskhakaia, E., Gachechiladze, M., Metreveli, J., Matchavariani, M., Adsorption of Lead Ions on Carbonaceous Sorbents of Nutsheil Obtained from Secondary Raw Material, Scirea, **6** (2021.), str. 1-41
- (6) Nakajima, H., Mass Transfer, Barros, InTech, Rijeka, Croatia, 2013., str. 361-386.
- (7) Sazali, N., Harun, Z., Sazali, N., A Review on Batch and Column Adsorption of Various Adsorbent Towards the Removal of Heavy Metal, Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences, **67** (2020.) 66. - 88.
- (8) Brennan, C.R., Mathematical Modeling, Modeling of Adsorption processes, Nova Publishers, New York, SAD, 2011., str. 14 – 15
- (9) Wang, S. – W., Adsorption of organic acids from dilute aqueous solution onto activated carbon, Golden, Colorado, 1980., str. 38.

- (10) Iqbal, Y., Alam, S., Isahaq, M., Impact of surface functional groups on the adsorption of aliphatic organic acids from aqueous solutions on granular activated charcoal, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, **22** (2000.) 281-291
- (11) Hasdemir, I. M. i sur., Adsorption of acetic acid onto activated carbons produced from hazelnut shell, orange peel and melon seeds, *Applied Water Science*, **271** (2022.) 1. - 13.
- (12) Tang, Y., Mao, X., Recent Advances in 1,4 – Dioxane removal Technologies for Water and Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Management*, **204** (2023.) 765. – 774.
- (13) Fukuhara, T. i sur., Adsorption of 1,4 – dioxane from Aqueous Solutions onto Various Activated Carbons, *Journal of Water and Environmental Technology*, Vol. **9** (2011.) 249.-258.

