

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Сандра Д. Петковић

**Кинетика адсорпционог и хидродинамичког  
кавитационог уклањања фенола из отпадних  
вода**

докторска дисертација

Београд, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Sandra D. Petković

**Kinetics of adsorption and hydrodynamic  
cavitation removal of phenol from wastewater**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

**Ментор:**

---

Др Боривој Аднађевић, редовни професор  
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

**Чланови комисије:**

---

Др Јелена Јовановић, научни саветник  
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

---

Др Драгомир Станисављевић, редовни професор  
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

---

Др Маја Милојевић-Ракић, доцент  
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

---

Др Драган Манојловић, редовни професор  
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

Датум одбране докторске тезе: \_\_\_\_\_

## Захвалница

Највећу захвалност дугујем ментору ове докторске дисертације, др Боровоју Аднађевићу, редовном професору Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, пре свега на указаном поверењу, али и за сваку идеју, савет, сугестију, предлог и критику. За велико залагање, ентузијазам, научни рад и знање које несебично дели.

Огромну захвалност дугујем и др Јелени Јовановић за посвећеност, моралну подршку у тешким моментима и несебично уложеном труду у свим сегментима рада и писању тезе. Захвална сам као и проф. др Аднађевићу на стрпљењу, увек пријатној радној атмосфери и саветима за даљи истраживачки рад.

Захваљујем се члановима комисије проф. др Драгомиру Станисављевићу, проф. др Маји Милојевић-Ракић и проф. др Драгану Манојловићу на читању тезе и примедбама које су допринеле побољшању њеног квалитета.

Највећи део истраживања је урађен у Лабораторији за заштиту животне и радне средине Рударског института у Београду, тако да захвалност дугујем и колеги др Михајлу Гигову који ми је омогућио да будем део истраживачког тима на иновационом пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије под називом "Развој нове технологије и уређаја за пречишћавање отпадних вода од органских загађивача".

Свим мојим колегиницама и колегама из Лабораторије захваљујем на позитивној атмосфери и подршци, посебно драгој колегиници Јасни на разумевању.

Својим пријатељима на великој подршци и разумевању за све дане којима су ме позајмили науци.

Највећу захвалност дугујем мојој породици на великој љубави и подршци. Хвала вам што сте мој ослонац на путу да остварим све своје снове. Вама посвећујем ову дисертацију.

Аутор

## **Кинетика адсорпционог и хидродинамичког кавитационог уклањања фенола из отпадних вода**

### **Резиме**

На основу добијених резултата утврђено је да зеолит типа силикалит селективно адсорбује фенол из водених раствора и да је адсорпција фенола на силикалиту спонтани, егзотермни, термички активирани процес. Брзина адсорпције фенола на силикалиту је кинетички ограничена брзином раста адсорпционог слоја. Кинетика адсорпције фенола може се описати моделом - реакција контролисана брзином померања површине граничне фазе.

Утврђено је да је енергија активације за адсорпцију фенола независна од степена адсорпције фенола. Предложен је нови модел за кинетику адсорпције полутаната из њихових водених раствора на зеолитима који се успешно примењује за темељно објашњење испитиване адсорпције фенола на зеолиту типа силикалит.

Конструисан је кавитатор типа плоча са отворима и кавитатор Вентуријевог типа. Одређене су вредности оптималних реакционих параметара кавитационог уклањања фенола из отпадних вода укључујући температуру, концентрацију водоник пероксида, вредности кавитационог броја и рН вредност.

Утврђено је да технологија хидродинамичке кавитације без додатних хемикалија омогућава да се постигне ограничени степен уклањања фенола. Повећање температуре и концентрације водоник пероксида, као и смањење вредности кавитационог броја и рН вредности раствора доводи до повећања степена уклањања фенола. Потпуно уклањање фенола из раствора се постиже у веома кратком временском интервалу за одређени стехиометријски однос водоник пероксида и фенола у реакционом раствору. Кинетика уклањања фенола у условима хидродинамичке кавитације са кавитатором оба типа може се описати кинетичким моделом хемијске реакције првог реда у односу на водоник пероксид.

**Кључне речи:** фенол, кинетика адсорпције, кинетички модел, зеолити типа силикалит, хидродинамичка кавитација, отпадне воде

**Научна област:** Физичка хемија

**Ужа научна област:** Физичка хемија - агрегатна стања, Физичка хемија - контрола и заштита животне средине

**УДК број:**

# **Kinetics of adsorption and hydrodynamic cavitation removal of phenol from wastewater**

## **Abstract**

Based on the obtained results it was found that zeolite type silicalite adsorbs phenol from aqueous solutions selectively and that adsorption of phenol on silicalite is a spontaneous, exothermic, thermally activated process. The rate of adsorption of phenol on silicalite is kinetically limited with the increase in the rate of adsorption layer. The kinetics of phenol adsorption can be described by the model, known as - a reaction controlled by the rate of movement of the area of boundary phase.

It was found that the activation energy for phenol adsorption is independent on the degree of phenol adsorption. A new model has been proposed for the kinetics of adsorption of pollutants from their aqueous solutions on zeolites, which has been successfully applied to thoroughly explain the investigated adsorption of phenols on zeolite type silicalite. A novel model for the kinetics of adsorption of pollutants from their aqueous solutions on zeolites was proposed, which is successfully applied to give comprehensive explanation of the investigated adsorption of phenol on zeolite type silicalite.

Both cavitators orifice plates and Ventury type cavitator were constructed. The values of the optimal reaction parameters for phenol removal by using cavitation from waste water that include temperature, hydrogen peroxide concentration, cavitation number and pH, were determined.

It has been found that hydrodynamic cavitation technology without additional use of chemicals enables to achieve a limited degree of phenol reduction. The increase in temperature and in the concentration of hydrogen peroxide, as well as the decrease in the value of the cavitation number and the pH values of the solution, leads to the increase in the in the degree of phenol removal. The complete reduction of phenol from solution is achieved in a very short time interval for the certain stoichiometric ratio of hydrogen peroxide to phenol in the reaction solution. The kinetics of phenol removal under the conditions of hydrodynamic cavitation using both types of cavitators can be described with a first-order kinetic chemical model calculated against the concentration of hydrogen peroxide.

**Keywords:** phenol, adsorption kinetics, kinetic model, zeolites type silicalite, hydrodynamic cavitation, wastewater

**Scientific field:** Physical chemistry

**Scientific discipline:** Physical chemistry - solid state, Physical chemistry - control and environmental protection

**UDC number:**

## САДРЖАЈ

1	УВОД.....	1
2	ОПШТИ ДЕО .....	2
2.1	Физичко хемијска својства фенола, примена и значај .....	2
2.2	Адсорпција фенола из отпадних вода.....	3
2.2.1	Адсорпција фенола на зеолиту типа силикалит.....	4
2.3	Зеолити.....	5
2.3.1	Зеолити типа силикалит .....	5
2.3.1.1	Структурне карактеристике силикалита .....	5
2.3.1.2	Адсорпционе особине силикалита.....	11
2.4	Кинетика адсорпције из раствора на чврстом адсорбенсу.....	12
2.4.1	Кинетички модел адсорпције заснован на кинетичком моделу хемијске реакције првог реда .....	12
2.4.2	Кинетички модел адсорпције заснован на кинетичком моделу хемијске реакције другог реда.....	12
2.4.3	Elovich-ева једначина.....	13
2.4.4	Кинетички модели адсорпције засновани на дифузији.....	14
2.4.4.1	Модели дифузије адсорбата кроз филм течне фазе.....	14
2.4.4.1.1	Модел заснован на покретачкој сили адсорпције .....	14
2.4.4.1.2	Модел заснован на брзини дифузије адсорбата кроз адсорпциони слој... 14	
2.4.4.2	Унутар-честични дифузиони модели .....	15
2.4.4.2.1	Дифузиони модел хомогене чврсте фазе .....	15
2.4.4.2.2	Weber-Morris-ов модел.....	15
2.4.4.2.3	Dumwald-Wagner-ов модел.....	15
2.4.5	Методe за утврђивање кинетичког модела адсорпције и степена кинетичке комплексности адсорпције.....	16
2.4.5.1	Фридманов диференцијални изоконверзиони метод .....	16
2.4.5.2	Метода уклапања у реакционе моделе („model-fitting“).....	17
2.5	Основе процеса хидродинамичке кавитације .....	19

2.5.1	Карактеристике феномена кавитације .....	19
2.5.1.1	Осцилације притиска у кавитационом мехуру и имплозија.....	20
2.5.2	Хемијски ефекти хидродинамичке кавитације .....	22
2.5.2.1	Механизам реакција ХДК са додатком водоник пероксида.....	24
2.6	Уклањање фенола из отпадних вода хидродинамичком кавитацијом .....	25
3	ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	31
3.1	Материјали.....	31
3.2	Методe.....	31
3.2.1	Синтеза и карактеризација зеолита типа силикилит .....	31
3.2.2	Кинетика адсорпције фенола на зеолиту типа силикалит .....	32
3.2.3	Аналитички метод одређивања концентрације фенола .....	32
3.2.4	Степен адсорпције фенола .....	33
3.2.5	Одређивање кинетичког модела адсорпције фенола на зеолиту.....	34
3.2.6	Одређивање енергије активације диференцијалном изоконверзионом методом	34
3.2.7	Фитовање експерименталних података .....	34
3.3	Хидродинамички кавитациони уређај .....	34
3.3.1	Кавитатор Вентуријевог типа .....	35
3.3.2	Кавитатор типа -плоча са отвором .....	36
3.3.3	Одређивање кавитационог броја уређаја.....	38
3.3.4	Одређивање броја пролаза раствора фенола кроз кавитациони уређај .....	38
3.3.5	Израчунавање степена уклањања фенола.....	38
3.3.6	Одређивање реда реакције .....	38
3.3.7	Кавитациони принос .....	39
4	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА .....	40
4.1	Кинетика адсорпције фенола на зеолиту типа силикалит .....	40
4.2	Хидродинамичко кавитационо уклањања фенола кавитатором типа- плоча са отворима.....	51
4.3	Хидродинамичко кавитационо уклањања фенола кавитатором Вентуријевог типа.	60



5	ЗАКЉУЧАК.....	68
6	ЛИТЕРАТУРА.....	70
7	БИОГРАФИЈА.....	75
	ПРИЛОЗИ.....	78

Прилог 1 Изјава о ауторству

Прилог 2 Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Прилог 3 Изјава о коришћењу

# 1 УВОД

---

Загађење вода је значајан еколошки проблем. Фенол је један од најчешћих органских полутаната који се налази у индустријским отпадним водама. Концентрација у отпадним водама: а) рафинерија варира од од 6 до 500 mgL<sup>-1</sup>, б) постројења за прераду угља од 9 до 6800 mgL<sup>-1</sup>, в) производње кокса од 28 до 3900 mgL<sup>-1</sup>, г) петрохемијске индустрије од 2,8 до 1200 mgL<sup>-1</sup>, д) индустрији целулозе и папира од 0,1 до 1600 mgL<sup>-1</sup> [1]. Америчка агенција за заштиту животне средине (Environmental Protection Agency - EPA) из тих разлога захтева смањење садржаја фенола у отпадним водама до концентрације мање од 1 mgL<sup>-1</sup> [2]. Фенол и његова једињења сматрају се постојаним органским загађујућим материјама (*eng.* Persistent Organic Pollutants, POPs) и налазе се на листи US EPA приоритетних полутаната која су токсична за људе. Европска комисија је донела директиву 2008/105/EC која садржи листу 33 приоритетних супстанци у којој се такође налазе и једињења фенола [3].

Низ технолошких поступака је развијено за уклањање фенола из отпадних вода: екстракција, хемијска коагулација, хемијска оксидација, мембранска сепарација, адсорпција, фотокаталитичка деградација, биодеградација и акустична кавитација, које се са различитим степеном ефикасности данас користе [1]. Адсорпција је једна од најчешће коришћених технологија због једноставности у руковању и релативно ниске експлоатационе цене. За пројектовање постројења за адсорпционо пречишћавање отпадних вода од фенола, важно је познавање кинетике адсорпције фенола на одређеном адсорбенту. Упркос великом практичном значају, релативно је мали број радова који разматрају кинетику адсорпције фенола на синтетичким зеолитима (зеолит типа силикалит, ZIF-67, ZSM-11, композит зеолита типа X и активног угља).

Хидродинамичка кавитација је иновативна еколошки прихватљива технологија због могућности уклањања слабо биоразградивих, опасних и канцерогених органских полутаната отпорних на конвенционалне методе пречишћавања отпадних вода.

Имајући то у виду предмет овог истраживања је изотермна кинетика адсорпционог и хидродинамичког кавитационог (ХДК) уклањања фенола из отпадних вода. У складу са претходно изложеним, постављени су следећи научни циљеви:

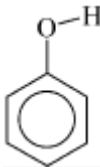
- Синтеза новог адсорбента зеолита типа силикалит;
- Физичко хемијска карактеризација новог адсорбента;
- Математичко моделовање кинетике адсорпције кинетичким моделима адсорпције;
- Примена новог адсорбента зеолита типа силикалит за уклањање фенола из водених раствора;
- Развој новог модела кинетике адсорпције фенола из воденог раствора на зеолиту типа силикалит (процена степена сложености, кинетички модел и вредности кинетичких параметара адсорпције фенола);
- Моделовање кинетике адсорпције фенола на силикалиту;
- Развој (конструкција и израда) нових ХДК уређаја за уклањање фенола из водених раствора;
- Примена ХДК уређаја: кавитатора типа - плоча са отворима и кавитатора Вентуријевог типа за уклањање фенола.

## 2 ОПШТИ ДЕО

### 2.1 Физичко хемијска својства фенола, примена и значај

Фенол,  $C_6H_5OH$  је ароматично једињење које је први пут изоловано из катрана каменог угља 1834. године од стране немачког хемичара Friedrich Runge-a. На собној температури и притиску је хигроскопна кристална чврста супстанца беле боје. Основна физичко хемијска својства фенола приказана су у Табели 2.1

Табела 2.1 Физичко хемијска својства фенола. Прилагођено из реф. [1].

Хемијска формула	$C_6H_5OH$
Структура	
Моларна маса (g/mol)	94,11
Тачка топљења (°C)	40,9
Тачка кључања (°C)	181,75
Растворљивост у води (20 °C)	9,3g/100 ml H <sub>2</sub> O
pKa	9,89
Експлозивни лимити (%)	1,7-8,6
Тачка паљења (°C)	79
Температура самопаљења (°C)	715

Фенол се најчешће користи у производњи: фенолних смола (нпр. бакелит, формалдехидна смола), поликарбонатних и епокси смола (добивање интермедијера капролактама и бисфенола А), фенолних пена за разне примене као што су изолација, осветљење, апсорпција енергије и заштита од пожара [4], у комерцијалним дезинфекционим средствима, антисептицима, лосионима и мастима, као локални анестетик, неуролитички агенс, у дерматологији, као екстракционо средство у рафинеријама, реагенс у многим хемијским анализама, у производњи многих производа као што су изолациони материјали, лепкови, лакови, боје, растварачи, гуме, мастила, парфеми, сапуни и играчке. С обзиром на широку примену фенола у свим областима индустрије он је главни полутант многих индустријских отпадних вода.

Фенол има значајан утицај на људско здравље [5]. Може изазвати здравствене тегобе након краткорочне (мање од 14 дана) и дугорочне (након 365 дана) изложености. Код дуготрајног излагања парам фенола могући су симптоми као што је анорексија, слабост, главобоља, бол у мишићима, док приликом акутног или хроничног тј. дуготрајног оралног уношења фенола може изазвати дијареју, знојење, бол у грлу и трбуху [6]. У контакту фенола са кожом долази до дермалне инфламације и некрозе [7]. Остали проблеми везани за токсичност фенолних једињења укључују и њихово деловање на мека ткива, бубреге, плућа, срце и васкуларни систем. Студије на животињама показују смањене тежине тела фетуса, ретардацију раста и абнормални развој потомака животиња изложених фенолу орално [8]. Канцерогени ефекти нису познати.

## 2.2 Адсорпција фенола из отпадних вода

Једноставност адсорпције као методе за уклањање фенола зависи од типа адсорбенса и његове способности да се регенерише. Адсорбенси који су нашли највећу примену у процесима уклањања фенола су: активни угаљ [9-16], алуминијум-силикати, као што су глине [17-21], модификовани зеолити и мезопорозни алуминосиликати [22-26]. Активни угаљ јесте најчешће коришћен адсорбент пре свега због велике унутрашње површине која је потребна за ефикасну адсорпцију и своје порозности, међутим његова регенерација је компликована и скупа.

*Fierro* и његови сарадници испитивали су кинетику адсорпције фенола из водених раствора на комерцијалним активним угљевима и високо макропорозним активним угљевима [27]. На основу добијених резултата аутори су утврдили да се кинетика адсорпције код свих испитиваних адсорбената може описати кинетичким моделом хемијске реакције псеудо другог реда.

*Liu* и сарадници испитивали су адсорпцију фенола, 2-хлорофенола, 4-хлорфенола 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола из водених раствора на активном угљеничном влакну [28]. Испитиван је и утицај рН вредности раствора, ефекат растварача, хидрофобне интеракције, стерни ефекти и молекуларне димензије. Одређене су вредности термодинамичких параметара. Кинетика адсорпције је описана кинетичким моделом хемијске реакције псеудо другог реда.

Кинетика адсорпције фенола из водених раствора на природној и модификованој Rhassoul мароканској глини испитивана је од стране *Hamdaoui* и сарадника [29]. Утицај рН раствора на кинетику адсорпције фенола и максимални степен адсорпције испитан је у раду *Hamdaoui* и сарадника. Аутори су закључили да се кинетика адсорпције оба адсорбента може описати кинетичким моделом хемијске реакције псеудо другог реда, а да максимална количина адсорбованог фенола расте са смањењем рН вредности.

*Yousef* и сарадници користили су зеолитски туф као адсорбент за уклањање фенола из водених раствора на различитим температурама [30]. На основу добијених резултата аутори су закључили да се: а) кинетика описује реакцијом псеудо другог реда, б) унутар-честична дифузија није лимитирајући ступањ кинетике, в) адсорпција на зеолитском туфу спонтан, егзотермни процес чија је енергије енталпије  $\Delta H^\circ = - 10,2 \text{ kJ/mol}$ .

*Ran* и сарадници испитивали су адсорпцију фенола из водених раствора на зеолиту типа ZIF-67 [31]. Испитиван је утицај: рН вредности раствора фенола, времена контакта, вредности зета потенцијала адсорбента и температуре на кинетику адсорпције. Из експерименталних резултата утврђена је оптимална рН вредност раствора која износи 9. Утврдили су да се кинетика адсорпције фенола на зеолиту типа ZIF-67 може добро описати кинетичким моделом хемијске реакције другог реда.

Адсорпција фенола из водених раствора на композиту зеолита типа X и активног угља (X/AC) испитивана је од стране *Cheng* и сарадника [32]. Испитиван је утицај: рН вредности раствора, почетне концентрације фенола, време контакта и температуре на адсорпциони капацитет композитног материјала и кинетику адсорпције према фенолу. Аутори су кинетику адсорпције фенола описали дифузионим моделом. На основу израчунатих термодинамичких параметара закључили су да је адсорпција фенола на композиту зеолита типа X и активног угља спонтан егзотермни процес.

### 2.2.1 Адсорпција фенола на зеолиту типа силикалит

Изотермна адсорпција фенола, крезола и бензил алкохола из воденог раствора на зеолиту типа силикалит-1 је приказана и дискутована у раду *Narite* и сарадника [33]. Аутори су синтетисали зеолит и рендгенском дифракционом анализом (XRD) потврдили су структуру кристалне решетке силикалита. Испитиван је утицај: рН вредности раствора, температуре и концентрација додатих NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на степен адсорпције. Утврђено је: а) адсорпционе изотерме се могу описати Freundlich-овим адсорпционим моделом, б) максимални капацитет адсорпције фенола расте са порастом температуре, в) додавањем исте концентрације неорганских соли већи степен адсорпције добијен је приликом додавања Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, г) степен адсорпције је већи на нижим рН вредностима раствора (рН<7).

Адсорпцију бензена и фенола из водених раствора на зеолитима типа силикалит, HAlZSM-5 и NaAlZSM-5, математички су симулирали *Klemm* и сарадници [34]. У овој симулацији, само један атом силицијума по јединици ћелије је супституисан атомом алуминијума и овај атом је изабран да би се осигурало да катјони водоника или натријума буду лоцирани на пресецима зеолита. Испитани су ефекти локализације катјона водоника и натријума на адсорпциона својства зеолита. Из добијених резултата Хенријеве константе, изостерне топлоте адсорпције, изотерме као и енергије интеракције адсорбата и адсорбенса аутори су закључили да је адсорпциона интеракција бензена и фенола са NaAlZSM-5 јача од адсорпције на силикалиту HAlZSM-5. Утврђене разлике у адсорпционом понашању су приписали разлици у Coulomb-овим интеракцијама између бензена, фенола и зеолита.

*Lu* и сарадници испитивали су уклањање *p*-нитрофенола на зеолиту типа силикалит-2 (ZSM-11) [35]. Синтетисали су зеолит употребом соли силицијума и тетрабутил амонјум хидроксида. Испитиван је утицај: рН вредности раствора, концентрације зеолита и концентрације NaCl на степен уклањања *p*-нитрофенола из раствора. Рендгенском дифракционом анализом (XRD) потврђена је структура кристалне решетке силикалита, а скенирајућом електронском микроскопијом (SEM) одређене су димензије кристала које износе 2.5 μm × 6 μm. Висок адсорпциони капацитет од 56.3 mg/g је постигнут је при рН вредности раствора 4, на температури од 25 ° C, количини адсорбенса 0.3 g/L и почетној концентрацији *p*-нитрофенола од 20 mg/L. Утврдили су и да је додаток NaCl (5.8–580 mg/L) имао позитиван утицај на адсорпцију *p*-нитрофенола. Аутори су утврдили да се кинетика адсорпције може описати кинетичким моделом хемијске реакције псеудо-другог реда и да је адсорпција *p*-нитрофенола на силикалиту 2 спонтан процес.

*Linh* и сарадници испитивали су кинетику адсорпције „неиспарљивих“ фенолних једињења на зеолиту типа бета и силикалит (HiSiv-3000) у неколико различитих растварача [36]. Испитиван је утицај: рН вредности раствора и утицај типа растварача (различити запремински односи метанола и воде). *Linh* је утврдио: а) да унутар-честична дифузија зависи од покретљивости молекула, а не од величине отвора микропора и адсорбата, б) већи степен адсорпције добијен је за рН вредност раствора 2 због повећања хидрофобности молекула у растворима, в) дифузија се повећава са повећањем удела метанола у раствору.

Механизам адсорпције фенола на силикалиту-1 испитиван је методом дифракције X-зрака на монокристалу (single-crystal x-ray diffraction – SCD) приказан је и дискутован у раду *Kamiya* и сарадника [37]. Утврђено је да молекули фенола формирају водоничне везе са атомима кисеоника силикалита. Након тога молекули фенола дифундују из линеарних канала до синусоидалних канала. Потврдили су формирање стабилне водоничне везе између молекула фенола рендгенском дифракцијом (XRD) и инфрацрвеном спектроскопијом (IR). Након 168 h адсорпције фенола на силикалиту налазило се 8,0 молекула по јединичној ћелији кристала силикалита-1.

## 2.3 Зеолити

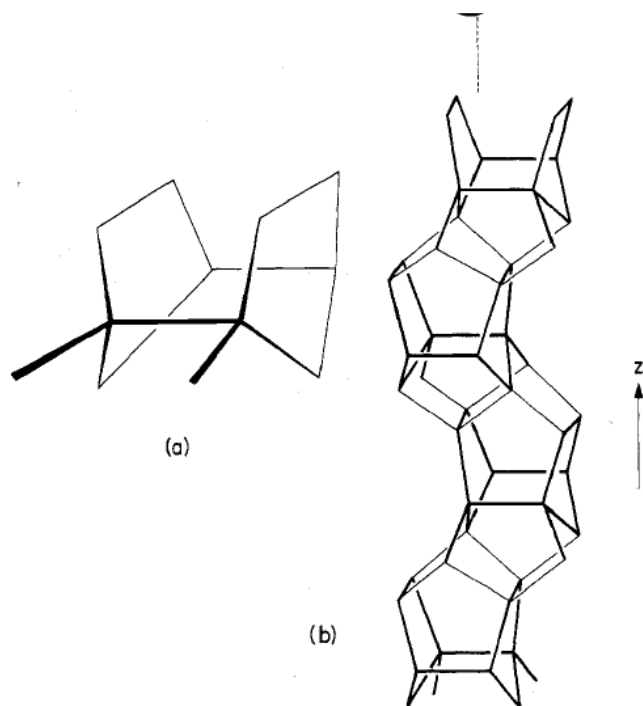
Историја зеолита почела је пре неких 260 година, тачније 1756. године када је минеролог Axel Fredrik Cronstedt, приметио отпуштање паре загревањем минерала стилбита. На основу тога, он је назвао овај минерал зеолит, од грчког ζεω (зеин), што значи "кључати" и λίθος (литос), што значи "камен". Молекули воде изгубљени приликом загревања су били адсорбовани у порама и шупљинама (димензија од 0.3 nm до 1.0 nm) присутних у структури кристала зеолита [38]. Међутим много година касније се јавио интерес за зеолитима и то након открића синтетичких зеолита Barrera и Milтона што представља почетак технолошког развоја у тој области и њихова комерцијална употреба [39]. Према Међународној организацији за зеолите (IZA) постоји 237 типова кристалних решетки зеолита и сваки је уписан кодом од три слова.

Зеолити су кристални микропорозни материјали који у својој структури имају правилне униформне отворе и системе тродимензионалних канала различитих облика. Могу да замене активни угаљ обзиром да имају велики адсорпциони капацитет. Могу се лако модификовати по питању варијације величине пора, киселости, хидрофобности итд. и лако се регенеришу. Многа истраживања базирана на процесима адсорпције су спроведена на природним зеолитима као адсорбентима. Међутим, обзиром да су хидрофилне природе због високог садржаја алуминијума често се модификују разним хемијским третманима. Синтетички зеолити су такође веома атрактивни јер нуде могућности у погледу величине пора и односа Si/Al. У литератури се могу наћи многи радови везани управо за адсорпцију на синтетичким зеолитима.

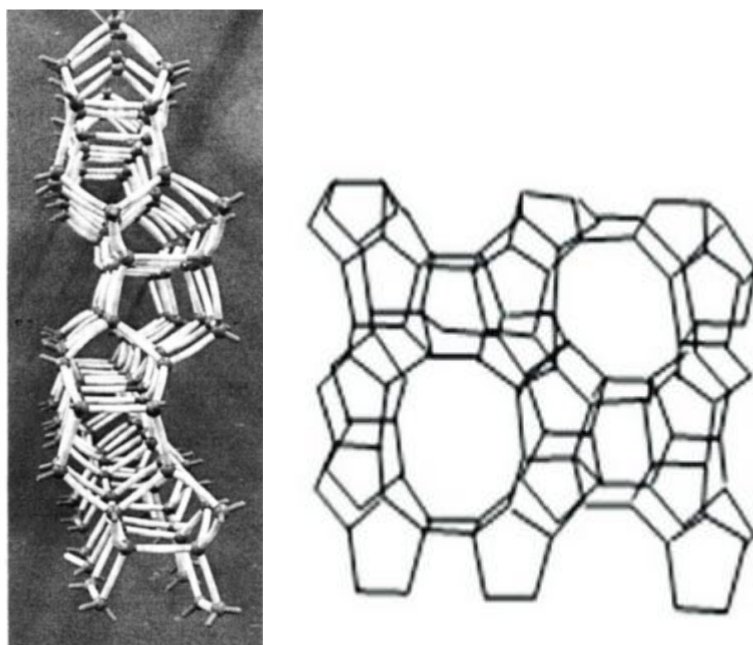
### 2.3.1 Зеолити типа силикалит

#### 2.3.1.1 Структурне карактеристике силикалита

Синтеза силикалита и његова базична физичко хемијска својства приказана су у раду *Flanigen* и сарадници [40], а који је аналоган зеолитима типа пентасил (ZSM-5) без алуминијума. Структура силикалита објашњена је у радовима *Olsona* и сарадника [41, 42] и изведена је из структуре ZSM-5 зеолита. Основну израђивачку јединицу чини петочлани прстен силицијумових атома (слика 2.1a). Пентасил јединице спајају се градећи пентасил слојеве и канале (слика 2.1b). Модел пентасил слојева дат је на слици 2.2.

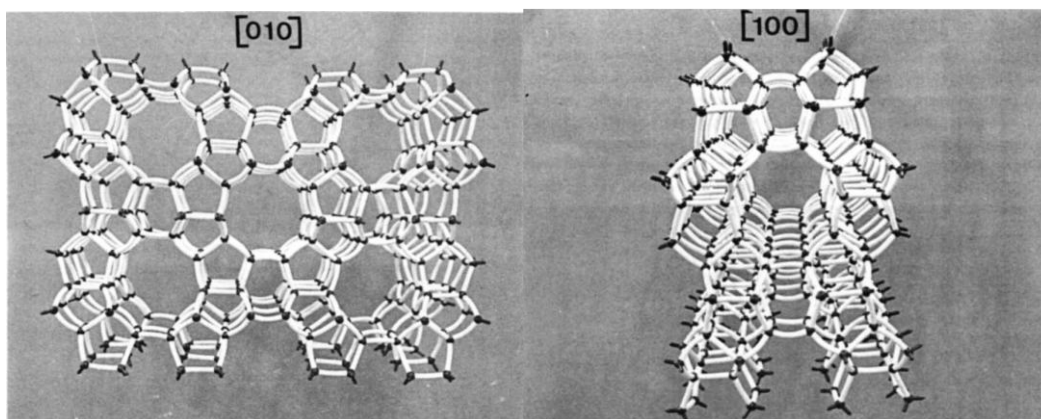


Слика 2.1 Модел пентасил јединице (а); Модел пентасил ланца (б) [41]



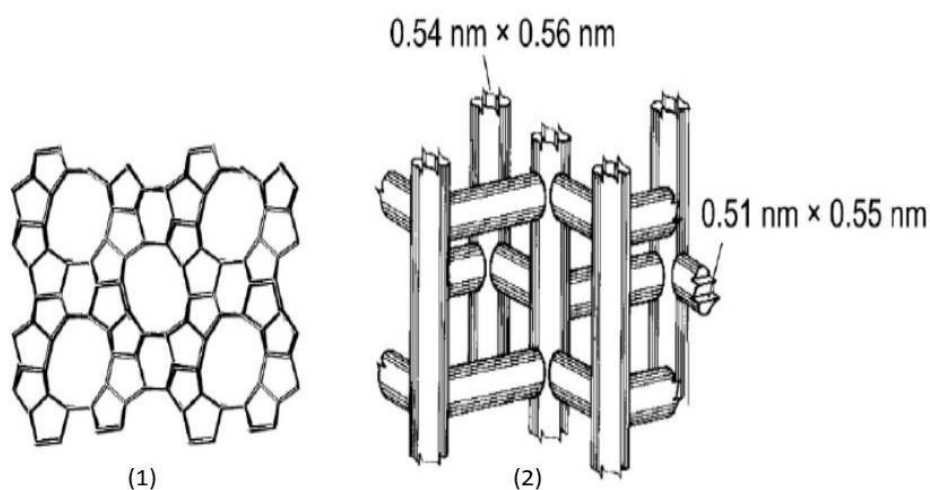
Слика 2.2 Модел пентасил слоја [41].

Два пентасил слоја могу се везати инверзно и повезивање више таквих слојева даје структуру силикалита. Овакво повезивање слојева даје систем канала оивичених десеточланим прстеном Si-O атома. Скелет атома дуж кристалографских равни 100 и 010 приказан је на слици 2.3.



Слика 2.3 Модели скелета дуж кристалографских равни 010 и 100 [41]

Структура кристалне решетке ZSM-5 зеолита сачињена је од 10-опрстених кисеоничних пора и два типа каналних система: линеарни канали величине око  $5.4 \times 5.6 \text{ \AA}$  и синусоидни канали величине око  $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ . (слика 2.4) [43]. Ова два различита канала су постављена нормално један на други при чему стварају пресеке пречника од  $8,9 \text{ \AA}$ .

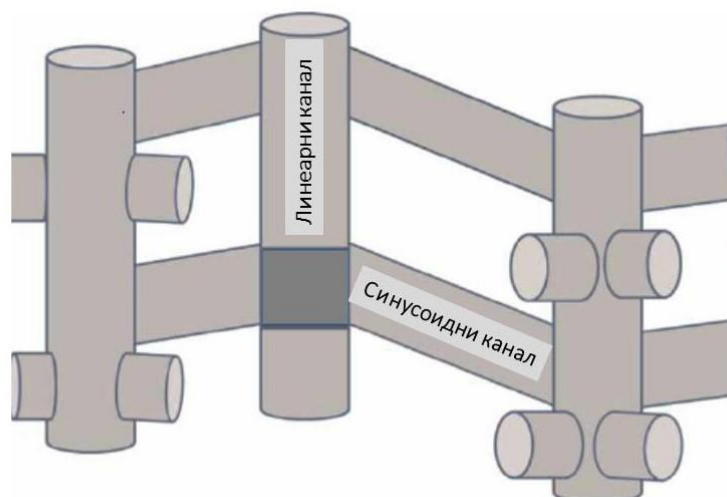


Слика 2.4 Отвори канала ZSM-5 зеолита у правцу [100] равни (1). Просторни распоред канала (2) [43].

Постоје две врсте силикалита, силикалит-1 који садржи само Si, O и H у својој кристалној решетки (орторомбични, структурно одговара ZSM-5) и силикалит-2 (тетрагонални, структурно одговара ZSM-11). Мрежу силикалита 1 (слика 2.5) сачињавају две врсте међусобно повезаних канала линеарних и синусоидних (цикцак) канала са пречником пора



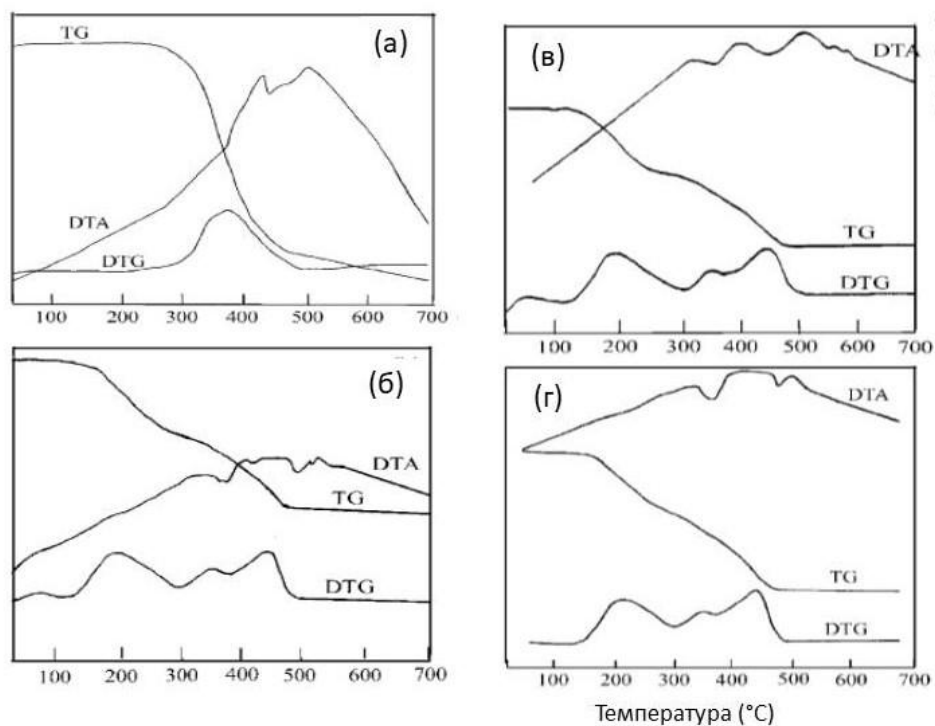
величине 5-6 Å, док мрежу силикалита 2 сачињавају само линеарни канали. Оба канала су са десеточланим отворима који могу апсорбовати органске молекуле до 0,6 nm.



Слика 2.5 Место пресека канала зеолита силикалита-1 [29]

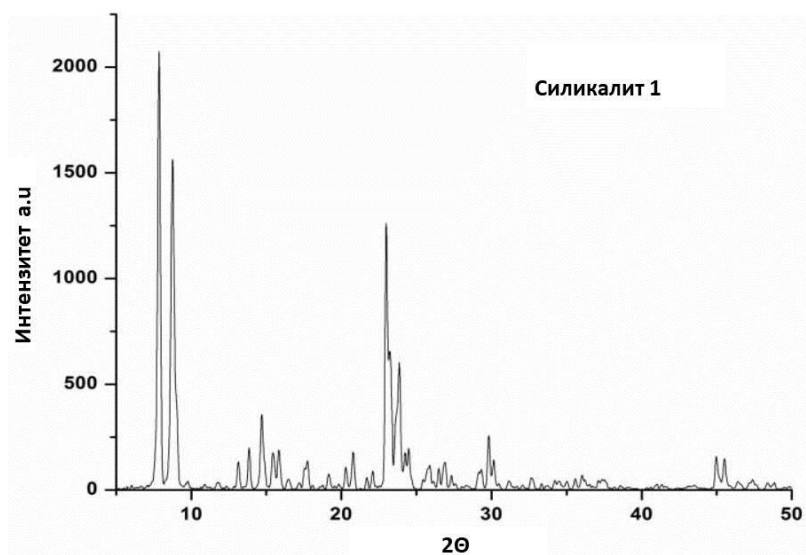
Силикалит са индукованим тетра пропил амонијум ( $\text{TPA}^+$ ) јоном је увек орторомбичан и има јединичну ћелију чије су карактеристике следеће:  $a=2,006\text{ nm}$ ,  $b=1,980\text{ nm}$ ,  $c=1,336\text{ nm}$ . У јединичној ћелији разликују се двадесет четири нееквивалентна силицијумска места. *Flanigen* и сарадници [40] су константовали да се за молекулски однос  $\text{Si/Al}<80$  задржава орторомбична структура.

Термичка анализа (TG термогравиметрија, DTA диференцијална термијска анализа, DTG деривативна термогравиметрија) силикалита-1 и 2 који садрже апсорбована дуголанчана угљоводонична једињења линеарног ланца ( $\text{C}_4\text{--C}_{16}$ ) показује да се дегазација одвија у две фазе и да је узрокована самоблокирањем канала на тачкама укрштања [44]. На слици 2.6 приказан је изглед TG/DTG/DTA криве различитих величина честица силикалита-2.



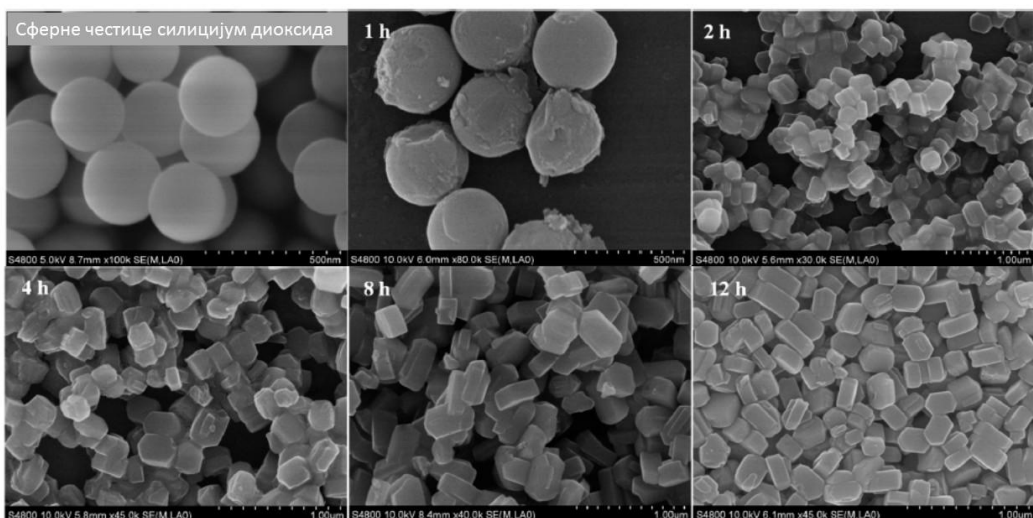
**Слика 2.6** TG/DTG/DTA криве различитих величина честица силикалита-2, (а) 5  $\mu\text{m}$  , (б) 110–130 nm, (в) 60–90 nm и (г) 300–400 nm [44]

Типичан изглед X-Ray дифрактограм зеолита силикалита 1 [43] дат је на слици 2.7.



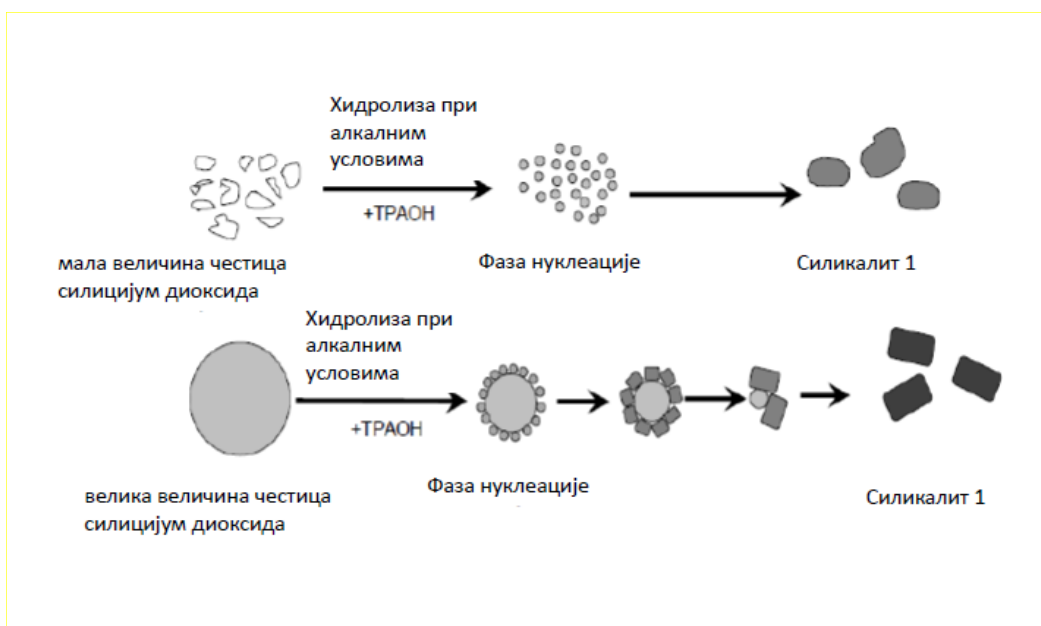
**Слика 2.7** X-Ray дифрактограм зеолита силикалита-1

Zhang и сарадници [45] синтетисали су силикалит-1 коришћењем силицијум диоксида различитих димензија и облика честица (7 nm, 12 nm и 300 nm). На слици 2.8 приказана морфологија узорка силикалита синтетисаног са честицама димензија 300 nm при различитим временима кристализације [45].



Слика 2.8 SEM снимак силикалита-1 синтетисаног од силицијум диоксида са величином честица од 300 nm

На основу резултата карактеризације зеолита утврдили су да се оптимална морфологија силикалита формира од сферних честица силицијум диоксида величине 300 nm и да је време кристализације скраћено два пута. Шематски приказ формирања силикалита-1 од силицијум диоксида различитих величина честица дат је на слици 2.9.



Слика 2.9 Шематски приказ раста силикалита 1 коришћењем силицијум диоксида различитих величина честица током процеса синтезе [45]

Уколико се за синтезу силикалита-1 користи силицијум диоксид малих величина честица (7 nm-12 nm) оне веома брзо хидролизују, долази до нуклеације и хомогене дисперзије у алкалном раствору. Након нуклеације долази до агрегације и формирање кристала који постепено расту. Међутим уколико је извор за синтезу силикалита силицијум диоксид сферних честица величина већих од 50 nm након хидролизе долази истовремено до кристализације и нуклеације. Честице из фазе нуклеације коегзистирају на површини сферних честица силицијум диоксида. Након одређеног времена, запремина честица из фазе нуклеације се постепено повећава док се запремина сферних честица силицијум-диоксид смањује, при чему долази до формирања кристала силикалита [45].

### 2.3.1.2 Адсорпционе особине силикалита

Зеолит типа силикалит као адсорпционо сито адсорбује молекуле чији је кинетички дијаметар мањи од 0,6 nm и има запремину пора 0,19 cm<sup>3</sup>/g. Силикалит адсорбује молекуле бензена чији је кинетички дијаметар 0,585 nm, а не адсорбује молекуле неопентана чији је кинетички дијаметар 0,621 nm на собној температури. С обзиром да има тачно дефинисан пречник пора и канала може да се користи као селективан адсорбенс.

За разлику од алуминосиликата чија адсорпциона површина показује висок степен хидрофилног карактера, силикалит има хидрофобну/органовилну површину која му омогућава адсорпцију органских молекула из воде као што су алкани кратког ланца и полихидроксилни алкохоли [43]. Због одсуства катјона и хидроксилних група силикалит би требало да показује особине хомогеног адсорбента са униформном расподелом адсорпционих потенцијала на својој површини што је и потврђено испитивањем адсорпције парафина на силикалиту која су показала да је енергетски хомоген и да се адсорпција одвија слично попуњавању капилара кондензованим флуидом [46, 47].

Супротно адсорпцији парафина, испитивања адсорпције бензена и неких аромата су донекле контрадикторни. У неким радовима потврдили су да се силикалит понаша као хомогени адсорбент и добијена је глатка адсорпциона изотерма [48], док су у свом раду *Pope* и сарадници [49] потврдили да се силикалит приликом адсорпције бензена понаша као хетерогени адсорбент, добијена је изломљена адсорпциона изотерма и уочили су постојање две групе адсорпционих центара на површини силикалита.

Закључак свих адсорпционих испитивања је да класични изотермски модели нису адекватни за објашњење адсорпције аромата на зеолиту типа силикалит.

## 2.4 Кинетика адсорпције из раствора на чврстом адсорбенсу

У протеклим деценијама развијено је и предложено више математичких модела за описивање кинетике адсорпције из раствора на чврстом адсорбенту различите природе. Генерално ти модели се могу класификовати као: модели засновани на кинетичким моделима хемијских реакција  $n$ -тог реда и дифузиони модели. Кинетички модели базирани су на лимитирајућим стадијумима кинетике адсорпције који одређују брзину реакције.

### 2.4.1 Кинетички модел адсорпције заснован на кинетичком моделу хемијске реакције првог реда

*Lagergren* је 1898. године [50,51] представио модел којим описује кинетику процеса адсорпције. Модел је заснован на претпоставци да је брзина адсорпције пропорционална покретачкој сили адсорпције тј. броју доступних активних места на адсорбенсу ( $q_e - q_t$ ), која се може представити на следећи начин:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

где су  $q_e$  и  $q_t$  равнотежни адсорпциони капацитет и адсорпциони капацитет у моменту времена  $t$  респективно и  $k_1$  је константа брзине псеудо-првог реда кинетичког модела. Интеграљењем претходне једначине и применом граничних услова  $q_t = 0$  at  $t = 0$  као и  $q_t = q_t$  када је  $t = t$  добија се

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (2.2)$$

или уређивањем претходне једначине

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e + k_1 t \quad (2.3)$$

### 2.4.2 Кинетички модел адсорпције заснован на кинетичком моделу хемијске реакције другог реда

Кинетички модел адсорпције базиран на кинетичком моделу хемијске реакције другог реда заснива се на претпоставкама да се: а) на површини адсорбенса одиграва адсорпција и јонска измена, б) да је лимитирајући ступањ кинетике адсорпције брзина везивања молекула адсорбата на доступним активним местима на адсорбенсу. Кинетика процеса адсорпције зависи од адсорбоване количине на површини адсорбенса у времену  $t$  и равнотежне

количине. Основна претпоставка овог модела је да је брзина адсорпције пропорционална квадрату покретачке силе  $(q_e - q_t)^2$  и да се може представити следећом једначином [52]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

При чему су  $q_e$  и  $q_t$  равнотежни адсорпциони капацитет и адсорпциони капацитет у времену  $t$ , респективно. Претходна једначина може да се преуреди на следећи начин:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (2.5)$$

Интеграљењем претходне једначине за граничне услове  $q_t = 0$  за  $t = 0$  и  $q_t = q_t$  за  $t = t$  добија се:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.6)$$

### 2.4.3 Elovich-ева једначина

*Elovich*-ева једначина изведена је на бази претпоставки: а) да је површина адсорбента енергетски хетерогена, б) да брзина адсорпције експоненцијално опада са повећањем количине адсорбата [53].

$$\frac{dq}{dt} = a e^{-wq} \quad (2.7)$$

где  $q$  представља количину адсорбованог гаса у времену  $t$ ,  $a$  је адсорпциона константа и  $w$  је почетна брзина адсорпције [54]. Уз претпоставку да је  $q = 0$  за  $t = 0$  добија се једначина:

$$q = \frac{1}{w} \ln(aw) + \frac{1}{w} \ln t \quad (2.8)$$

*Elovich*-ева једначина коришћена је за одређивање кинетике хемисорпције гасова на чврстим адсорбенсима [55], а коришћена је и за описивање адсорпције полутаната из водених раствора.

## 2.4.4 Кинетички модели адсорпције засновани на дифузији

Дифузиони модели кинетике адсорпције су базирани на претпостављеном моделу дифузије молекула адсорбата до адсорпционог центра [56]: дифузија молекула адсорбата кроз течни филм који окружују честице адсорбенса, дифузија у течности која се налази у порама адсорбенса, преносу масе до активног центра.

### 2.4.4.1 Модели дифузије адсорбата кроз филм течне фазе

#### 2.4.4.1.1 Модел заснован на покретачкој сили адсорпције

У адсорпционим системима течно/чврсто брзина акумулације адсорбата на чврстој фази адсорбенса једнака је брзини преноса адсорбата кроз филм из течне фазе кроз гранични слој на површину адсорбенса. Модел дифузије кроз филм заснива се на покретачкој сили преноса масе кроз гранични слој која настаје услед разлике концентрације адсорбата у течној фази и концентрацији на површини адсорбенса.

Једначина која описује овај модел може да се прикаже на следећи начин:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_f S_0 (c - c_a) \quad (2.9)$$

где  $\bar{q}$  представља средњу концентрацију адсорбата у раствору у додиру са чврстом фазом (гранични слој),  $k_f$  представља коефицијент преноса масе кроз филм,  $S_0$  представља површину честице адсорбата по јединици запремине,  $c$  и  $c_a$  концентрацију раствора адсорбата на граници фаза чврсто/течно и у течној фази далеко од површине адсорбенса, респективно и  $(c - c_a)$  представља концентрацију покретачке силе за транспорт масе кроз филм [57].

#### 2.4.4.1.2 Модел заснован на брзини дифузије адсорбата кроз адсорпциони слој

Једначину брзине дифузије масе адсорбата кроз адсорпциони слој представили су *Boyd* и сарадници 1974. године [58]. Може се представити следећим једначинама:

$$\ln \left( 1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -Rt \quad (2.10)$$

$$R = \frac{3D_e}{r_0 \Delta r_0 k_0} \quad (2.11)$$

где је  $R$  дифузиона константа филма,  $D_e$  је ефективни дифузиони коефицијент филма,  $r_0$  је радијус честице адсорбенса,  $\Delta r_0$  је дебљина филма и  $k_0$  је равнотежна константа адсорпције.

Ову једначину применио је *Meng* [56] за описивање адсорпције фенола на полимерном адсорбенсу при различитим условима температуре и почетних концентрација раствора фенола.

#### 2.4.4.2 Унутар-честични дифузиони модели

##### 2.4.4.2.1 Дифузиони модел хомогене чврсте фазе

*Crank* је 1956. године решио дифузиону једначину [59] за случај када је концентрација адсорбата на површини чврсте фазе константна.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.12)$$

где је  $D_s$  дифузиони коефицијент унутар честица,  $r$  радијус и  $q$  количину адсорбата на чврстој фази у одређеном времену.

Решење једначине 2.12 је следеће:

$$\frac{q}{q_s} = 1 + \frac{2R^*}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \left( \frac{-D_s n^2 \pi^2 t}{R^*} \right) \quad (2.13)$$

при чему је  $R^*$  сума радијуса појединачних честица.

##### 2.4.4.2.2 Weber-Morris-ов модел

*Weber* и *Morris* су установили да у многим случајевима количина адсорбата варира пропорционално са  $t^{1/2}$  више него са временом  $t$  [60].

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (2.14)$$

Где је  $k_{int}$  константа брзине унутарчестичне дифузије.

##### 2.4.4.2.3 Dumwald-Wagner-ов модел

*Dumwald* и *Wagner* предложили су модел који је представљен у следећој једначини:

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Kt) \quad (2.15)$$



где је  $K$  константа брзине адсорпције,  $q_e$  и  $q_t$  равнотежни адсорпциони капацитет и адсорпциони капацитет у времену  $t$ , респективно. Овај модел се показао одговарајућим за многе врсте адсорпционих процеса, као нпр. адсорпција  $p$ -толуидина из водених раствора на полимерне адсорбенте [61].

## 2.4.5 Методе за утврђивање кинетичког модела адсорпције и степена кинетичке комплексности адсорпције

### 2.4.5.1 Фридманов диференцијални изоконверзиони метод

Пошто је адсорпција из раствора хетерогени физичко хемијски процес који се одвија на чврстом адсорбенту могуће је за одређивање зависности енергије активације од степена адсорпције користити *Friedman*-ов диференцијални изоконверзиони метод [62]. У складу са *Friedman*-овим диференцијалним изоконверзионим методом брзина адсорпције може се описати следећом једначином:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(T, \alpha) \quad (2.16)$$

или

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.17)$$

где је  $\alpha$  степен конверзије,  $\frac{d\alpha}{dt}$  брзина процеса,  $k(T)$  константа брзине,  $t$  време,  $f(\alpha)$  једначина реакционог модела који је у вези са одређеним теоријским реакционим механизмом.

Зависност константе брзине адсорпције од температуре најчешће се описује *Arrhenius*-овом једначином:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.18)$$

где је  $A$  предекспоненцијални фактор,  $E_a$  енергија активације,  $R$  универзална гасна константа.

Увођењем једначине (2.18) у (2.17) добија се израз:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.19)$$

Уколико претпоставимо да се реакциони механизам адсорпције не мења са температуром (изоконверзиони принцип) израз 2.19 трансформише се у:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha_i} = \ln[A_{\alpha_i}f(\alpha_i)]\left(-\frac{E_{a,\alpha_i}}{RT}\right) \quad (2.20)$$

Из нагиба и одсечка зависности  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha_i}$  у функцији  $1/T$  добијају се вредности кинетичких параметара за одређени степен конверзије  $E_{a,\alpha_i}$  и  $A_{\alpha_i}$ .

#### 2.4.5.2 Метода уклапања у реакционе моделе („model-fitting“)

Метода уклапања у реакционе моделе (*model-fitting* метод) се користи за испитивање применљивости разних теоријских реакционих модела за реакције које се одвијају у чврстом агрегатном стању. Сви кинетички реакциони модели у складу са овом методом за реакције у чврстом стању у зависности од реакционог механизма подељени су у следећих пет група [63]:

Хемијске реакције и физичко хемијски процеси

- код којих се брзина мења по степеном закону (P),
- чија је брзина одређена померањем границе фаза (R),
- за које важи *Avrami Erofeev*-а једначина (A),
- са редом реакције (F) и
- дифузионо контролисане (D).

Метода уклапања у реакционе моделе се састоји у следећем: експериментално добијене изотермне конверзионе адсорпционе криве које представљају зависност на датим температурама  $\alpha_{exp} = f(t)_T$  трансформишу се у нормализоване конверзионе криве конверзије  $\alpha_{exp} = f(t_R)_T$ , где  $t_R$  представља редуковано (нормализовано) време [64]. Вредности редукованог времена добијају се из израза:

$$t_R = \frac{t}{t_{0,9}} \quad (2.21)$$

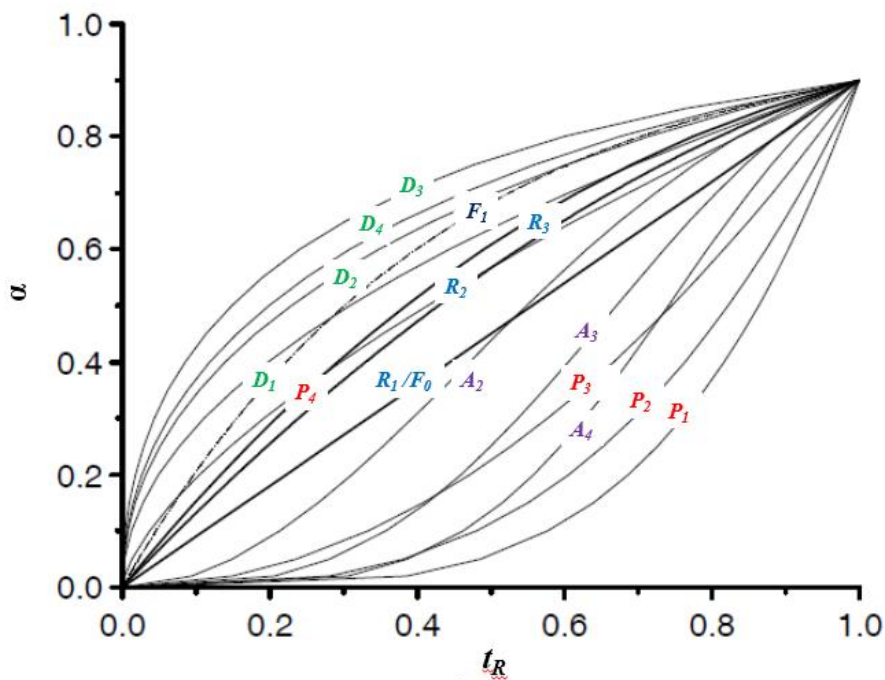
где је  $t_{0,9}$  време које одговара степену конверзије 0,9. За све одабране кинетичке моделе се такође конструишу нормализоване конверзионе кинетичке криве. У табели 2.2 приказани су најчешћи теоријски кинетички модели који могу да опишу реакције у чврстом стању који се деле у пет група описаним у претходном тексту.

Табела 2.2. Теоријски кинетички модели за описивање реакција у чврстом стању [65].

Ознака	Кинетички модел	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
P1	Степени закон	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
P2		$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P3		$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P4		$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
R1/F0	Нултог реда ( <i>Polany – Winger</i> једначина)	1	$\alpha$
R2	Брзина реакције контролисана померањем границе фаза (површина, 2Д)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
R3	Брзина реакције контролисана померањем границе фаза (запремина, 3Д)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
A2	<i>Avrami-Erofeev</i> -а једначина	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3		$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4		$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
F1	Првог реда ( <i>Mampel</i> -ова једначина)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
F2	Другог реда	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
F3	Трећег реда	$(1-\alpha)^3$	$0.5 [(1-\alpha)^{-2} - 1]$
D1	Једнодимензионална дифузија	$0.5\alpha$	$\alpha^2$
D2	Дводимензионална дифузија	$1/[- \ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$
D3	Тродимензионална дифузија ( <i>Jander</i> -ова једначина)	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	Тродимензионална дифузија ( <i>Ginstling – Brounshtein</i> -ова једначина)	$3/2 [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]$	$(1-2/3\alpha) - (1-\alpha)^{2/3}$

У табели 2.2  $f(\alpha)$  је диференцијална, а  $g(\alpha)$  интегрална форма једначине која описује кинетички модел.

На слици 2.10 приказане су нормализоване конверзионе криве различитих теоријских кинетичких модела.



Слика 2.10 Зависност степена конверзије ( $\alpha$ ) од редукованог времена ( $t_R$ ) за различите кинетичке моделе [65] дате у табели 2.2

Кинетички модел испитиваног процеса одређује се аналитичким поређењем нормализоване експерименталне конверзионе криве са нормализованим конверзионим кривама теоријских кинетичких модела. Као мера одступања експерименталне нормализоване конверзионе криве од теоријских нормализованих конверзионих крива коришћена је сума квадрата одступања. Кинетички модел испитиваног процеса је онај кинетички модел чија је сума квадрата одступања од експерименталне нормализоване конверзионе криве најмања.

## 2.5 Основе процеса хидродинамичке кавитације

### 2.5.1 Карактеристике феномена кавитације

Назив кавитација потиче од латинске речи *cavitas* што у преводу значи шупљи простор или шупљина. Кавитација је феномен који се јавља унутар течности при промени притиска течности у току времена. Ова промена доводи до формирања, раста, имплозије и наглог колапса мехура тј. каверни. У течностима пад притиска испод вредности притиска засићене паре течности, доводи до прелаза у парно стање. Засићена пара се ослобађа у облику сферних мехурова кроз запремину течности. Када се овако створени мехурови пренесу струјањем течности у област вишег притиска, изнад критичне вредности, мехурови нагло расту и имплодирају у кратком временском интервалу ( $10^{-8}$  до  $10^{-6}$  секунди) што узрокује у микрорегији колапса, драматично повећање притиска и температуре [66].

Вредности температуре и притиска могу да варирају од 1000 bar и 5000 °C при чему се формирају микро млазови који достижу брзину преко 100 m/s. На слици 2.11 приказан је механизам развоја кавитације.



Слика 2.11 Механизам развоја кавитације [66]

### 2.5.1.1 Осцилације притиска у кавитационом мехуру и имплозија

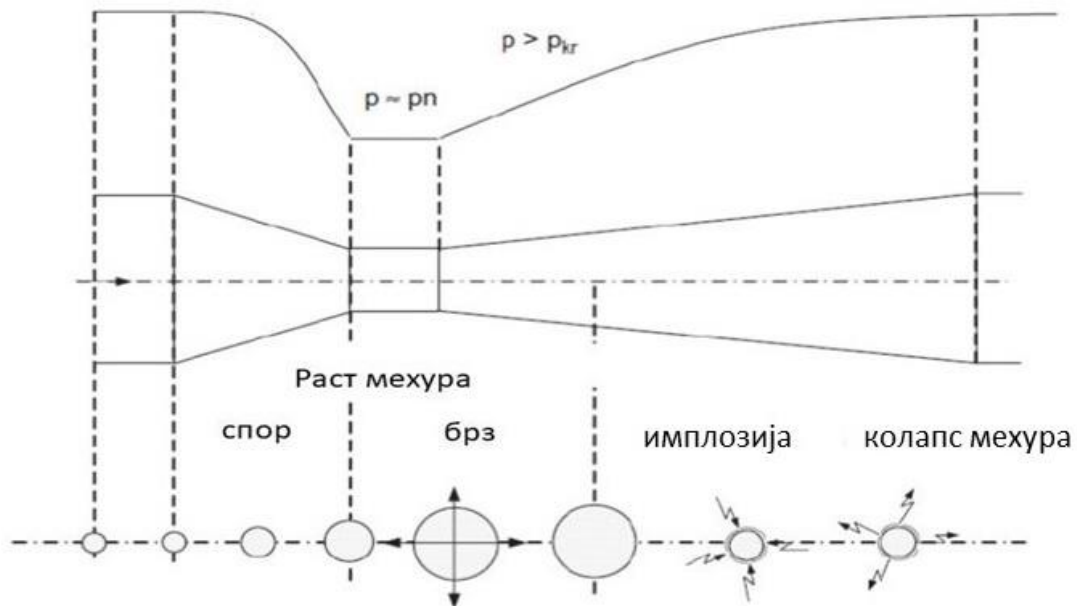
Као што је већ поменуто, феномен кавитације је повезан са формирањем, растом, имплозијом и наглим колапсом мехура, праћени цикличним имплозијама, нестанком и поновљеним растом. Употреба *Rayleigh-Plasset*-ове једначине (2.22) омогућава моделовање динамике мехура, као и разумевање утицаја разних фактора на комплексан процес њиховог механизма.

$$R \frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{4\nu_L}{R} \frac{dR}{dt} + \frac{2\gamma}{\rho_L R} + \frac{\Delta P(t)}{\rho_L} = 0 \quad (2.22)$$

$$\Delta P(t) = P_\infty(t) - P_B(t) \quad (2.23)$$

Где је  $\rho_L$  је густина течности која окружује мехур,  $R$  је пречник мехура,  $\nu_L$  је кинематичка вискозност течности,  $\gamma$  је површински напон,  $P_B(t)$  је притисак унутар мехура и  $P_\infty(t)$  је притисак изван мехура.

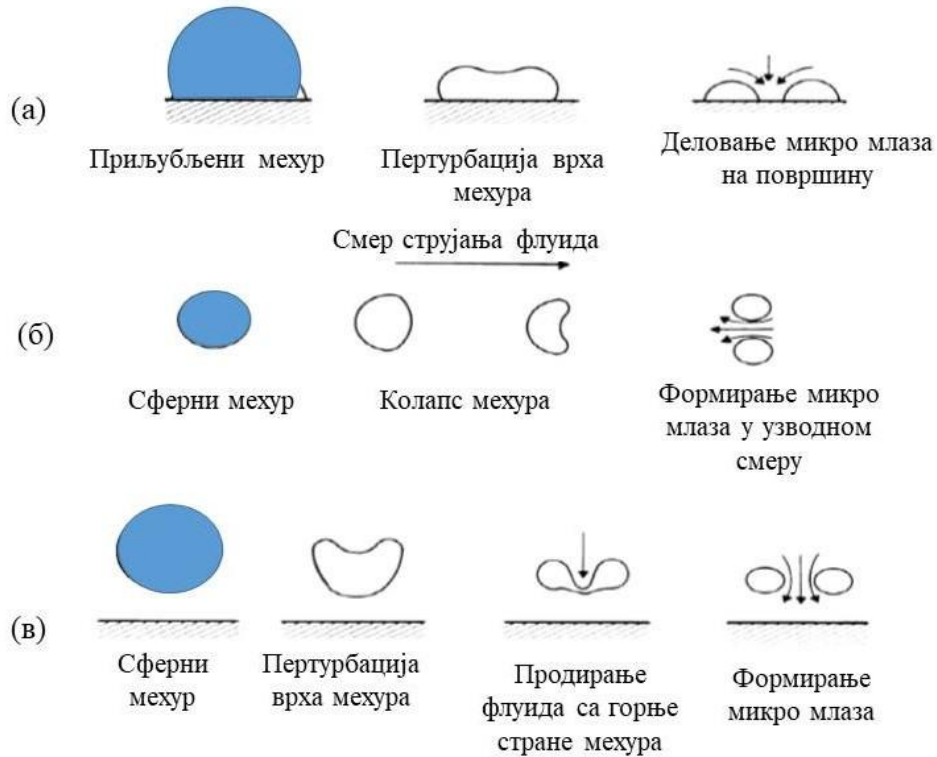
Слика 2.12 илуструје механизам кавитације у кавитатору Вентуријевог типа.



Слика 2.12 Формирање и колапс мехура у кавитатору Вентуријевог типа

Када течност протиче кроз кавитатор Вентуријевог типа долази до значајног повећања брзине струјања течности, што има за последицу нагли пад притиска од улазног притиска испред кавитатора до “*vene contracti*” непосредно иза отвора. Тада кавитационо језгро расте величине између  $10^{-9}$  до  $10^{-4}$  m , а као резултат тога је пад притиска. Када притисак течности у кавитатору Вентуријевог типа достигне критичну вредност, мању или једнаку притиску засићене паре, мехурови нагло повећавају запремину. Када мехур пређе у подручје већег притиска, долази до смањења радијуса мехура (имплозије) или распадања мехура. При распадању мехура формирају се ударни таласи и микромлазеви унутар течности. Овај процес се понавља много пута, чак неколико стотина пута. Време за формирање и колапс мехура односно имплозију је око  $10 \mu\text{s}$  [66].

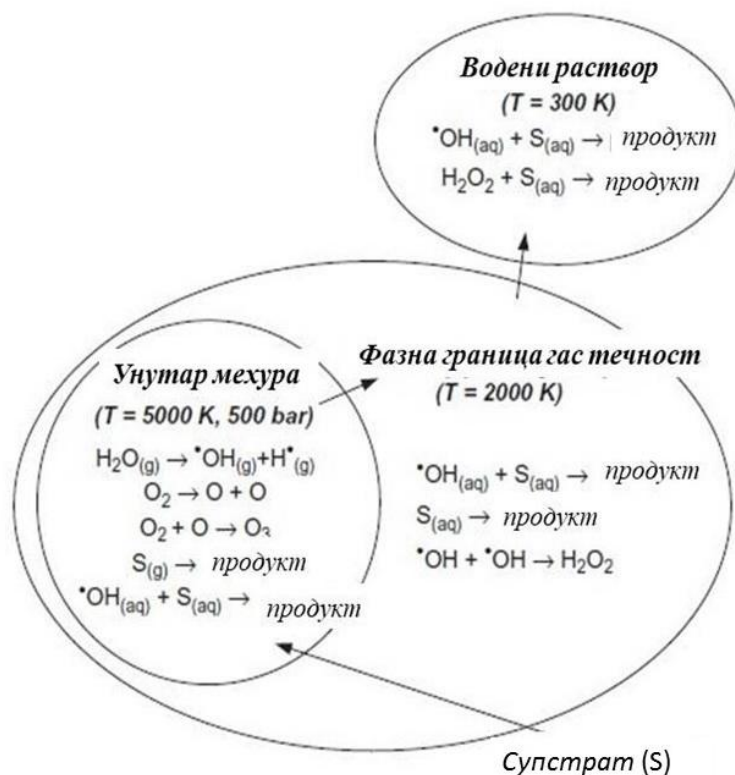
На Слици 2.13 приказани су модели колапса мехура.



**Слика 2.13** Модели колапса мехурова: а) хемисферни мехур приљубљен за зид, б) мехур у смеру градијента притиска, в) колапс мехура у близини зида [66].

## 2.5.2 Хемијски ефекти хидродинамичке кавитације

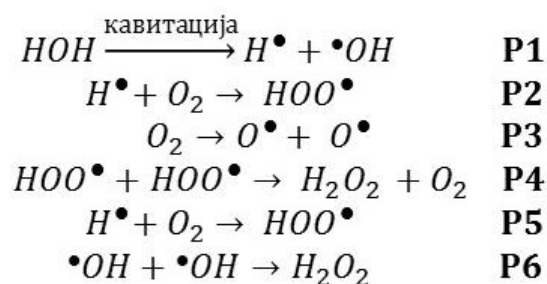
Кавитација узрокује формирање, раст, имплозију и колапс мехурова око којих се ствара реактивно окружење. Такво окружење представља извор енергије за хемијске процесе због генерисања локално високих температура и притисака у веома кратком временском интервалу реда величине микросекунде при амбијенталним условима [67].



Слика 2.14 Сонохемијске реакционе зоне [68]

Сонохемијски ефекат се одвија због пиролитичке разградње молекула унутар мехура, или редукције и оксидације услед стварања водоникових H и хидроксилних OH• радикала. До сада је највећи део студија спроведен на сонохемијском ефекту деградације различитих органских једињења у воденој средини базиран углавном на одређивање кинетике процеса деградације. У таквим условима дешава се термолитичка разградња хемијских једињења. Вода дисосује на јоне који могу дифундовати у флуид и на тај начин учествовати у хемијским реакцијама. Интензитет хемијске реакције зависи од дифузије OH• (хидроксилних) радикала који су реактивни и јака оксидациона средства.

У кавитационом окружењу развија се механизам реакција (P1-P6) хидроксилних радикала и водоник-пероксида који је приказан на слици 2.15. [69].



Слика 2.15 Реакције у току процеса кавитације



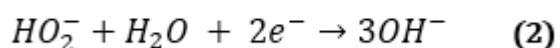
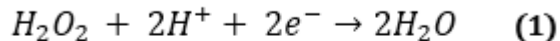
Сонохемијске реакције које се јављају приликом процеса кавитације зависе од карактеристике колапса мехура и подељене су у следеће групе [70]:

- реакције које се одвијају у кавитационом мехуру;
- хемијске реакције које се јављају на граници фазне транзиције кавитације мехура и течности, што доводи до интеракције између слободних радикала и атоме или молекула унутар мехура;
- хемијске реакције у којима настају активни молекули у фази паре и продиру у околну течност (обично воду) са резултирајућом имплозијом кавитационих мехура;
- хемијске реакције које иницирају дејство удара таласа чији је извор колапс кавитационих мехура.

### 2.5.2.1 Механизам реакција ХДК са додатком водоник пероксида

На основу литературних података интензивирање процеса хидродинамичке кавитације постиже се додавањем водоник пероксида ( $H_2O_2$ ) при чему се повећава и степен уклањања органских полутаната.

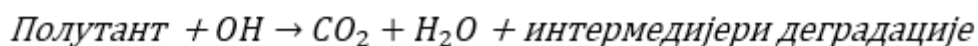
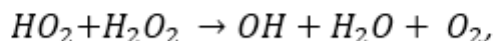
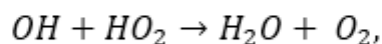
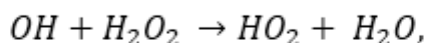
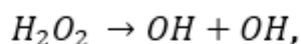
Вредности стандардних електродних потенцијала редукције водоник пероксида су:  $E^\circ = 1,77 \text{ V}$  (1) и  $0,87 \text{ V}$  (2).



Слика 2.16 Реакције редукције  $H_2O_2$

На основу вредности стандардних електродних потенцијала може се закључити да је  $H_2O_2$  јако оксидационо средство и у киселим и у базним срединама, а поготово у киселим.

Главни механизам деградације органских полутаната хидродинамичком кавитацијом као што је већ познато је формирање хидроксилних радикала. Водоник пероксид ( $H_2O_2$ ) делује као додатни извор хидроксилних радикала који могу интензивирати процес уклањања употребом ХДК [71]. Током хидродинамичке кавитације одиграва се дисоцијација  $H_2O_2$  на  $OH^\bullet$  хидроксилне радикале. На слици 2.17 приказана су реакције које настају као комбинација ХДК са додатком  $H_2O_2$  [72].



Слика 2.17 Реакције у току комбинованог процеса ХДК и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## 2.6 Уклањање фенола из отпадних вода хидродинамичком кавитацијом

Хидродинамичка кавитација као иновтивна, еколошки прихватљива технологија за уклањање органских полутаната из отпадних вода без коришћења других хемикалија.

*Chakinala* и сарадници [73] испитивали су уклањање фенолних једињења из отпадних вода хидродинамичком кавитацијом са кавитатором типа плоча са отворима одређених облика и димензија у комбинацији са Фентоновим процесом. У раду је испитиван утицај: улазног притиска, концентрације водоник пероксида, почетне концентрације фенола и гвожђа. Комбинацијом експерименталних и статистичких података одређене су оптималне вредности радних параметра. Степен уклањања укупног органског угљеника, ТОС-а (total organic carbon) од 40% добијен је при вредности улазног притиска од 20 atm за 80 минута, док је степен уклањања од 60% добијен при вредности притиска од 100 atm. Ово повећање степена уклањања аутори приписују чињеници да са повећањем улазног притиска долази до већег броја кавитационих колапса што резултује повећању интензитета кавитације. Утврдили су да се већи степен уклањања (ТОС) добија са повећањем концентрације водоник пероксида због формирања додатних хидроксилних радикала и да је утицај катализатора занемарљив под условима који су држани константним у експериментима, али сматрају да постоји оптимална вредност и овог параметра. Утицај почетне концентрације фенола на степен уклањања ТОС-а испитиван је у опсегу од 0,5–1,5 mM, при вредности pH 2,5, концентрације H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> од 2000 mg/L и притиском од 100 atm и додатком гвожђа од 80 g. Максимални степен уклањања добијен је при ниским концентрацијама фенола 0,5 mM (приближно 58%), при чему се степен уклањања незнатно смањило повећањем концентрације фенола. Степен уклањања за 105 мин је 54% и 51% за почетне концентрације фенола 1,5 и 2,5 mM, респективно. Потврдили су да су резултати у складу са литературним подацима који указују на бољу ефикасност Фентоног процеса, као и хидродинамичке кавитације на нижим концентрацијама полутаната [74–76]. Овом методом добили су степен уклањања укупног органског угљеника од 50–60% након 105 мин са додатком водоник пероксида оптималне концентрације од 2000 mg/L.

*Pradhan* и *Gogate* испитивали су уклањање *p*-нитрофенола хидродинамичком кавитацијом (плоча са отвором и кавитатор Вентуријевог типа) самостално и у комбинацији са додатком  $H_2O_2$  и конвенционалним Фентоновим процесом [77]. Испитивани су утицаји различитих оперативних параметара на степен уклањања *p*-нитрофенола: почетна концентрација *p*-нитрофенола вредности 5 g/l и 10 g/l, улазни притисак вариран у опсегу од 0,38–2,89 atm и pH вредност варирана у опсегу од 2 до 8. На основу добијених резултата закључили су да је степен уклањања *p*-нитрофенола већи код оба типа кавитатора повећањем улазног притиска са 0,38 atm на 1,35 atm што су приписали већем интензитету кавитације (колапс мехура) и појачаној дисоцији воде заробљеној у мехуровима, као и при нижим концентрацијама *p*-нитрофенола. Коришћењем кавитатора Вентуријевог типа добијен је нешто већи степен уклањања од 53,4% у односу 51% добијен за плоче са отвором. У циљу повећања концентрације хидроксилних радикала додали су  $H_2O_2$ . Степен уклањање *p*-нитрофенола у кавитатору Вентуријевог типа повећан је на 59,9% при концентрацији *p* од 5 g/l, док је на концентрацији од 10 g/l добијен нижи степен уклањања због ефекта уклањања неискоришћеног водоник пероксида. Да би избегли уклањање вишка водоник пероксида, урадили су додатни експеримент са постепеним додавањем водоник пероксида 2 g/l на 15 минута тако да укупна концентрације остане 10 g/l. Добијен је већи степен уклањања након 90 мин постепеним додавањем од 65,5%. Испитиван је утицај различитих молских односа  $FeSO_4$  са  $H_2O_2$  (1:5, 1:7.5 и 1:10) на степен уклањања *p*-нитрофенола хидродинамичком кавитацијом у комбинацији са Фентон процесом. На основу добијених резултата потврдили су да се при истој концентрацији водоник пероксида степен уклањања повећава са већим додатком  $FeSO_4$  што су објаснили на основу већег броја слободних радикала услед присуства  $Fe^{2+}$  јона. На pH вредности раствора од 3,75 добили су највећи степен уклањања 63,2%. При pH 8,0 (алкални услови), степен уклањања је 35,7% што је знатно мање. Ове резултате објаснили су на основу чињенице да је у киселој средини већи оксидациони капацитет насталих хидроксилних радикали због дисоцијације водоник пероксида.

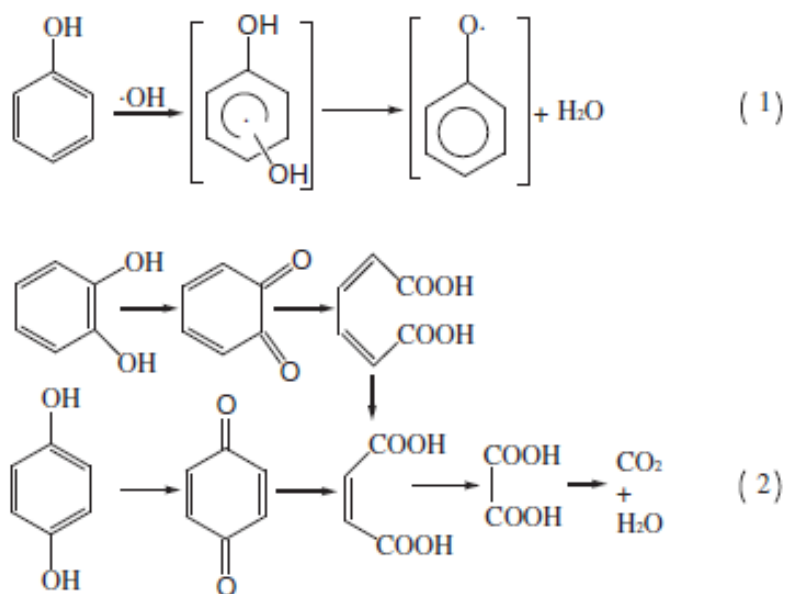
*Yiui* и сарадници [78] испитивали су уклањање фенола хидродинамичком кавитацијом (кавитатор Вентуријевог типа) у комбинацији са додатком водоник пероксида. Испитивани су утицаји различитих оперативних параметара на степен уклањања фенола: pH вредност варирана у опсегу од 3 до 6, почетна концентрација  $H_2O_2$  у опсегу 150-600 mg/l, улазни притисак вариран у опсегу од 5–20 МПа, почетна концентрација фенола вредности 100 mg/l до 500 mg/l. Продукте деградације фенола анализирали су течном хроматографијом високих перформанси (HPLC). На основу добијених резултата закључили су да су оптимални услови за уклањање фенола почетне концентрације 100 mg/l када је pH вредност раствора 3, почетна концентрација  $H_2O_2$  300 mg/l, улазни притисак 20 МПа. Добијен степен уклањања при овим условима је 99,85%. Механизам процеса деградације фенола хидродинамичком кавитацијом у комбинацији са водоник пероксидом потврђен је HPLC техником. Након 60 минута кавитационог времена у првом ступњу деградације добијени су катехол, хидрохинон и *p*-бензохинон, што је потврдило постојање  $\bullet OH$  радикала. Добијени интермедијери у другом ступњу су малеинска и сирћетна киселина што је резултат оксидације фенола. Развили су комплексан кинетички модел оксидације фенола хидродинамичком кавитацијом у комбинацији са водоник пероксидом који се састоји од три ступња тј. три реакције првог реда (оксидација фенола хидродинамичком кавитацијом, оксидација фенола водоник пероксидом и оксидација фенола комбинацијом хидродинамичке кавитације и  $H_2O_2$ ) и израчунали су константе брзине сваког процеса.

Комбинацију хидродинамичке кавитације и напредних оксидационих процеса (AOP - advanced oxidation processes) користили *Bagal* и *Gogate* за испитивање уклањања 2,4-динитрофенола (DNP) [79]. Као кавитатор коришћена је плоча са једним отвором. Извршили су оптимизацију основних радних параметара као што је улазни притисак (3–6bar), температура (30°C, 35°C и 40°C) и pH вредност раствора (3–11). Резултати су показали да су

оптимални услови: рН вредност раствора 4, улазни притисак 4bar и температура 35°C. При тим условима су испитали утицај комбинације хидродинамичке кавитације (ХДК) на степен уклањања DNP-а са додатком: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/FeSO<sub>4</sub>, Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и CuO/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Потрошња енергије хидродинамичког уређаја одређена је на основу кавитационог приноса. Водоник пероксид додаван је у раствору DNP-а у односима 1:1, 1:3,1:5, 1:7 и 1:10. Резултати су показали да је оптимални однос 1:5 и да повећањем концентрације H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не доводи до деградације, а као разлог томе навели су рекомбинацију са додатно генерисаним OH• радикалима приликом кавитације. Добијен степен уклањања за ХДК је 12.4%, за ХДК/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> је 21.30% и за H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> је 4.32% након 120 минута. Добијен кавитациони принос за комбинацију ХДК/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при оптималним условима је 2,15 x 10<sup>-6</sup> mg/J. Да би утврдили степен уклањања DNP-а комбинацијом ХДК/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/FeSO<sub>4</sub> вариран је однос H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (оптималне константне концентрације 0,1 g/l) са FeSO<sub>4</sub> 1:1, 1:2, 1:4 и 1:6. Резултати су показали да се степен уклањања DNP-а повећавао са порастом количине FeSO<sub>4</sub>. Највиши степен уклањања од 83,42% добијен је за однос 1: 6. Као разлог томе навели су повећање генерисаних OH• радикала. Такође је вариран и однос H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> концентрација 0.05–0.3 g/l са FeSO<sub>4</sub> константне концентрације од 0,6 g/l. Резултати су показали да је потпуна деградација добијена за веће концентрације H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> а као разлог томе наведен је већи број OH• радикала. Добијен кавитациони принос за комбинацију ХДК/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/FeSO<sub>4</sub> при оптималним условима је респективно 12,5 и 1,1 x 10<sup>-5</sup> mg/J. Степен уклањања DNP-а у случају комбинације ХДК са Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> испитиван је коришћењем FeO. Испитивања су вршена додавањем H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> концентрација у опсегу 0,1–0,4 g/l при константној концентрацији Fe од 0,6 g/l. Добијен степен уклањања је већи са повећањем концентрације H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Као разлог томе навели су оксидацију метала гвожђа у присуству H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> у киселој средини што резултира формирању Fe<sup>2+</sup> који даље реагује са H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при чему се стварају OH• радикали и Fe<sup>3+</sup>. Затим Fe<sup>0</sup> редукује Fe<sup>3+</sup> на Fe<sup>2+</sup> и циклус се наставља. Добијен кавитациони принос за комбинацију ХДК/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при оптималним условима је респективно 4,8 и 5,46 x 10<sup>-6</sup> mg/J. Степен уклањања DNP-а у случају комбинације ХДК са CuO/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> испитиван додавањем CuO у односу на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:1, 1:2, 1:4 и 1:6 при константној концентрацији H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> од 0,1 g/l. Добијен степен уклањања је већи са повећањем концентрације CuO. Као разлог томе наводи се већа брзина дисоцијације H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> у присуству CuO, као и ефекта површинске кавитације због присуства чврстих честица. Добијен кавитациони принос за комбинацију ХДК/CuO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при оптималним условима је респективно 1,9 и 3,28 x 10<sup>-6</sup> mg/J. Максимални степен уклањања добијен је у комбинацији ХДК-а са Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. од 83.42%. Такође су идентификовани интермедијере деградације DNP-а гасном хроматографијом-масеном спектрометријом (GC–MS) хидрохинон, бензохинон и катехол. Утврдили су да се кинетика деградација DNP-а може описати кинетичким моделом хемијске реакције првог реда у свим комбинацијама ХДК-а.

Комбинацију H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и хидродинамичке кавитације користио је *Wu* и сарадници за испитивање уклањања фенола из воденог раствора [80]. Као кавитатор коришћене су плоче са различитим бројем отвора и различитих димензија. Испитивали су утицај параметара као што је улазни притисак, геометрија отвора, почетна концентрација H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, присуство растворених гасова и катализатора (CuO, Fe, и TiO<sub>2</sub>). Резултати су показали да велики утицај на уклањање фенола имају радни и геометријски параметри хидродинамичког уређаја. Утицај улазних притисака на степен уклањања фенола испитиван је са кавитатором типа плоче са 33 отвора у опсегу од 0,1–0,35 МПа. Показали су да се са повећањем улазног притиска повећава степен уклањања са 17,6% на 0,1 МПа на 46% на 0,35 МПа што су приписали већем броју хидроксилних радикала и интензивирању кавитације. Различитим распоредом отвора на плочама постижу се различити интензитети кавитације чиме су омогућени флексибилни кавитациони услови за различит тип реакције. Утврдили су да већи број отвора доводи по појаве већег броја мехурова чиме се интензивира кавитација. Додавање H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> повећава број OH• радикала, али је важнији моларни однос фенола и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> за

добијање оптималне концентрације додатог  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Утврдили су да је оптимална вредност концентрације додатог  $\text{H}_2\text{O}_2$  100 mg/L и да превисока или прениска вредност концентрације  $\text{H}_2\text{O}_2$  смањује ефикасност уклањања фенола из раствора. Испитиван је и утицај различитих врста растворених гасова који имају на кавитацију. Кисеоник не само да може да учествује у реакцији са слободним радикалима, већ може повећавати и број мехура, док је азот може само повећавати број кавитационих мехура. Тако да је ефикасност кисеоника већа од ефикасности азота при истом протоку. Додавањем  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}$  су такође потврдили ефикасније уклањање. Идентификовали су примарне интермедијере реакције (хидрохинон, катехол, бензохинон и резорцинол) који указују на утицај хидроксилних радикала у механизам деградације фенола (слика 2.18).



Слика 2.18 Механизам деградације фенола [80].

*Carocelli* и сарадници [81] спровели су теоријско и експериментално испитивање деградације *p*-нитрофенола хидродинамичком кавитацијом са кавитатором Вентуријевог типа. Брзина деградације *p*-нитрофенола (PNP) је експериментално испитивана и коришћена је за процену сонохемијског ефекта у хидродинамичкој кавитацији. Почетна концентрација PNP је варирана у опсегу 0,1–1 g/L и притисак у опсегу 0,2 до 0,7 МПа, са одговарајућом протоком од 3,5 до 6,9 L/min. Испитивали су и утицај кавитационог броја (мера степена развоја кавитационог процеса), броја пролаза, улазног притиска и рН вредности раствора. Утврдили су да: а) се повећањем улазног притиска повећава број пролаза при чему се кавитациони број смањује што за последицу има већи број кавитационих мехура, б) да је кинетика уклањања PNP првог реда. Резултати добијени испитивањем утицаја рН вредности на степен уклањања на основу литературних података аутори су протумачили на више начина. Једно од тих тумачења је да концентрација *p*-нитрофенола зависи од рН вредности раствора јер у зони високих температура хидрофобна природа ароматичног прстена га приближава зони док се поларне  $\text{NO}_2$  и  $\text{OH}$  групе удаљавају. Уколико је  $\text{pH} > \text{pKa} = 7,15$  удаљавање се повећава због настајања фенолатног анјона (феноксид јона) чиме се смањује концентрација PNP у кавитационом мехуру. Зато се вероватноћа да ће PNP бити деградиран  $\text{OH}\cdot$  радикалима или термално повећава при нижим рН вредностима. Друго тумачење је да долази до депротонација  $\text{OH}\cdot$  групе у алкалном раствору чиме се повећава стабилност везе  $\text{C}-\text{NO}_2$  а самим тим и стабилност PNP-а. Осим тога, генерисање  $\text{OH}\cdot$  радикала и њихов

оксидациони капацитет је већи у киселим срединама. На основу доступних података из литературе добили су резултат за интензитет кавитације нумеричком симулацијом.

*Barik* и сарадници [82] испитивали су уклањање токсичног органског једињења 4-хлор 2-аминофенола (4C2AP), коришћењем различитих метода заснованих на хидродинамичкој кавитацији (ХДК) са плочом са отвором као кавитатором у комбинацији са фотолизом (UV) и озонизацијом (O<sub>3</sub>). Прво је испитивана зависност степена уклањања од радних параметара као што су: улазни притисак, почетна рН вредност (3–8) и температура (30–38°C) да би одредили оптималне вредности радних параметара и повећали ефикасност хидродинамичке кавитације. Уклањање 4C2AP је испитивана при различитим улазним притисцима у опсегу од 2 до 5 bar, при константној рН вредност 6 и температури од 35°C. Одредили су константу брзине реакције и утврдили да се кинетика уклањања 4C2AP може описати кинетичком моделом хемијске реакције првог реда. Максимални степен уклањања од 24,6% добијен је на притиску од 4 bar, изнад чије вредности се степен уклањања смањивао. Аутори су ово приписали чињеници да повећање броја кавитационих мехурова доводи до повећања брзине уклањања, односно степена интензитета кавитације. На основу резултата утврдили су да је вредност оптималне радне температуре 35 °C и да повећањем температуре долази до смањења степена уклањања. Запажено повећање степена уклањања до оптималне температуре приписује се формирању већег броја мехура, али на већим вредностима од оптималне температуре, превелики број мехура има негативне ефекте на интензитет кавитације. Испитивано је уклањање комбинованим методама: ХДК + UV, ХДК + O<sub>3</sub>, UV + O<sub>3</sub> и ХДК + UV + O<sub>3</sub>. Већи степен уклањања добијен је коришћењем комбинацијом метода у односу на појединачне. Комбинацијом метода ХДК+ UV + O<sub>3</sub> добијен максимални степен уклањања износио је 96,85%. Истим методом уклањања утврђени су и настали интермедијери приликом деградације: 4-хидроксибензоева киселина, D-глукуронска киселина, малеинска киселина / фумарна киселина и L-аланин. На основу резултата о кавитационом приносу аутори су такође потврдили да је хидродинамичка кавитација као метода уклањања ефикаснија од акустичне кавитације.

*Gagol* и сарадници [83] испитивали су ефикасност деградације следећих група органских једињења: сумпорна једињења, нитро деривата бензена, ВТЕХ-а и фенола и његових деривата коришћењем хидродинамичке и акустичне кавитације у комбинацији са додатим оксидационим средствима (водоник пероксидом H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, озonom O<sub>3</sub> и пероксоном (O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)). Користили су хидродинамички кавитациони уређај са кавитатором Вентуријевог типа. На основу резултата утврдили су да је најефикаснија метода комбинација хидродинамичке или акустичне кавитације са пероксоном. Добијен степен уклањања је 100% свих испитиваних група једињења након првих 60 минута третмана. Као разлог томе навели су присуство ефикасно генерисаних хидроксилних радикала приликом кавитације у присуству водоник пероксида и озона у базном раствору једињења, иако многи аутори сматрају да је умањена ефикасност водоник пероксида при високим вредностима рН раствора. Као другу по реду ефикасну методу навели су хидродинамичку или акустичну кавитацију у комбинацији са озonom при чему је 100% деградације добијено код свих група једињења након 180 минута третмана. За методу хидродинамичке и акустичне кавитације у комбинацији са водоник пероксидом добијен степен уклањања је преко 90% код свих испитиваних група једињења након 180 минута третмана, осим за 2-нитрофенол за који су добијени следећи степени деградације 66,9% - AC+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 62,9% - ХДК+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Најниже степене уклањања добили су за нитро деривате бензена и фенола и његових деривата. Као разлог томе навели су велики број интермедијера насталих током њихове оксидације, као и секундарних загађујућих материја насталих због присуства слободних хемијских група као што је NO<sub>3</sub>. Резултати добијени за ефикасност деградације самосталним коришћењем хидродинамичке и акустичне кавитације су преко 90% за ВТЕХ+N и органских сумпорних једињења након 180 минута третмана. Ефикасност хидродинамичке кавитације у поређењу са акустичном кавитацијом је већа за

око 5–10% за појединачне групе једињења које приписују већем интензитету кавитације у кавитатору Вентуријевог типа у односу на зону ултразвука. Без додатних оксидационих средстава показали су се као неефикасни за деградацију нитро једињења и фенола и његових деривата.

*Barik* и *Gogate* испитивали су уклањање 2,4,6-трихлорофенола (ТСР) хидродинамичком кавитацијом са кавитатором Вентуријевог типа самостално и у комбинацији са додатком  $\text{H}_2\text{O}_2$  и озона [84]. Испитивани су утицаји оперативних параметара на степен уклањања 2,4,6-трихлорофенола ХДК-ом: улазни притисак вариран у опсегу од 2–5 bar, рН вредност варирана у опсегу од 3 до 11. Испитиван је и самостални утицај  $\text{H}_2\text{O}_2$  као и  $\text{O}_3$  (100–400 mg/h), као и комбинација ХДК-а са  $\text{O}_3$  (проток 100–400 mg/h) и ХДК-а са  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2,4,6-трихлорофенола:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1: 1–1: 7). Резултати су показали да су оптимални услови: рН вредност раствора 7, улазни притисак 4 bara, температура 30°C, време кавитације 120 минута. При тим условима су испитани утицаји комбинације  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$  и ХДК/ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ . Степен уклањања се повећава са улазним притиском до 5 bara због стварања већег броја хидроксилних радикала приликом дисоцијације воде. Кавитациони број опада са вредности 0,44 на 0,19 приликом повећања притиска од 2 до 5 bara што указује на повећање броја кавитационих мехурова. Вредност притиска од 4 bara коме одговара кавитациони број 0,23 је оптималан јер је даљим повећањем притиска на 5 bara примећен незнатни пад вредности степена уклањања који је објашњен великим бројем кавитационих мехурова који доводе до тзв. пригушене кавитације. Максимални степен уклањања 2,4,6-трихлорофенола је 24,36% на оптималном притиску, а вредност константе брзине реакције првог реда износи  $2,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Резултати утицаја рН вредности раствора показују да његовим смањењем долази до повећања степена уклањања што се објашњава већој доступности хидроксилним радикалима, односно долази до ометања њихове рекомбинације у киселој средини и имају већу оксидациону способност. Максималн степен уклањања од 32,13% добијен је при рН вредности 5, а вредност константе брзине износи  $3,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Степен деградација 2,4,6-ТСР добијен при рН вредности 7 износи 24,34%, а при рН вредности 3 износи 19,38%. Разлика у степену деградације добијене за рН вредности 7 и 5 није значајна и аутори сматрају да са економског становишта за третирање великих количина отпадних вода није потребно користити додатне хемикалије за подешавање рН вредности. Утицај додавања  $\text{H}_2\text{O}_2$  и повећање степена уклањања са 37,5% на 62% односом 1:1 до оптималног односа 1:5 и смањење на 55,3% са даљим повећањем односа на 1:7 објаснили су већим бројем хидроксилних радикала до оптималног односа. Смањење степена уклањања повећањем односа на 1:7 објаснили су рекомбинацијом слободних радикала. Степен уклањања добијен коришћењем комбинације ХДК-а са  $\text{H}_2\text{O}_2$  у оптималном односу  $\text{H}_2\text{O}_2$  1:5 (62,07%) је значајно већи од степена уклањања добијеног употребом само  $\text{H}_2\text{O}_2$  (17,4%) у истом односу (1: 5) и степена уклањања добијеном само употребом ХДК (24,34%). Употреба  $\text{O}_3$  као јаког оксидационог средства протока 400 mg/h довела је до повећања степена уклањања 2,4,6-ТСР-а на 85,8% услед повећања хидроксилних радикала. Добијен степен уклањања 2,4,6-трихлорофенола при оптималним условима употребом комбинација ХДК/ $\text{O}_3$  је 97,1%,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$  је 95,5% и ХДК/  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$  је 100%.

### 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

#### 3.1 Материјали

У овом истраживању коришћен је фенол р.а чистоће ( $C_6H_5OH$ , 99,5% чистоће набављен од произвођача Sigma Aldrich, Немачка). Водоник пероксид (30%-тни раствор произвођача Merck, Немачка) и сумпорна киселина (96% произвођача Sigma Aldrich, Немачка) р.а чистоће. Дестилована вода је коришћена за припрему свих раствора.

За одређивање концентрације фенола у воденим растворима коришћени су следећи реагенси: амонијум хлорид ( $NH_4Cl$ , 99.998% чистоће произвођача Sigma Aldrich, Немачка), амонијум хидроксид р.а чистоће ( $NH_4OH$ , произвођача Sigma Aldrich, Немачка), 4-аминоантипирин ( $C_{11}H_{13}N_3O$  произвођача Merck, Немачка), калијум ферицијанид р.а чистоће ( $K_3Fe(CN)_6$ , >98 % чистоће произвођача Centrohem, Србија).

За синтезу зеолита коришћен је реагенс тетра-пропиламонијум хидроксид ТРАОН, 40%-тни водени раствор, набављен од произвођача Fluka, Немачка. Силицијум диоксид  $SiO_2$  је синтетисан према поступку описаном у раду Salvestrini и сар. [85].

#### 3.2 Методе

##### 3.2.1 Синтеза и карактеризација зеолита типа силикалит

Зеолит типа силикалит је синтетисан из реакционе смеше, са молским односом  $(TRA)_2O \times 13.3SiO_2 \times 184H_2O$ . Реакциона смеша је припремљена на следећи начин: 21g праха  $SiO_2$  суспендована је у 66g воде. Овој суспензији додато је 25,0 g 40%-тног раствора ТРАОН. Реакциона смеша је стављена у посуду под притиском од терфлуоретилена и загревана на  $200^\circ C$  24 сата. Чврст продукт реакционе смеше одвојен је филтрацијом, испиран је водом и сушен на  $110^\circ C$ . Осушени узорак силикалита је жарен на око  $600^\circ C$  током 1 сата.

У табели 3.1 приказани су резултати одређивања основних физичко хемијских својстава синтетисаног силикалита (степен кристалинитета, Si/Al однос, степен хидрофобности, величина честица, величина кристала, укупна површина BET), методе којим су она одређивана и радови у којима су детаљно описане методе за одређивање.

Табела 3.1. Основне физичко хемијске карактеристике синтетисаног зеолита типа силикалит

Физичко хемијске карактеристике	Вредност	Метода	Рад у којем је дефинисана метода одређивања
Степен кристалинитета (%)	99	Рендгеноструктурна дифракциона анализа- XRD	[86]
Si/Al однос	1200	Хемијска анализа	[85]
Степен хидрофобности (%)	99,5	Толуен адсорпција из водених раствора	[87,88]
Величина честица ( $\mu m$ )	200	Гранулометријска анализа	[86]
Величина кристала SEM ( $\mu m$ )	15	Сканирајућа електронска микроскопија -SEM	[86]
Укупна површина BET ( $m^2/g$ )	380	Нискотемпературска адсорпција азота	[86]



### 3.2.2 Кинетика адсорпције фенола на зеолиту типа силикалит

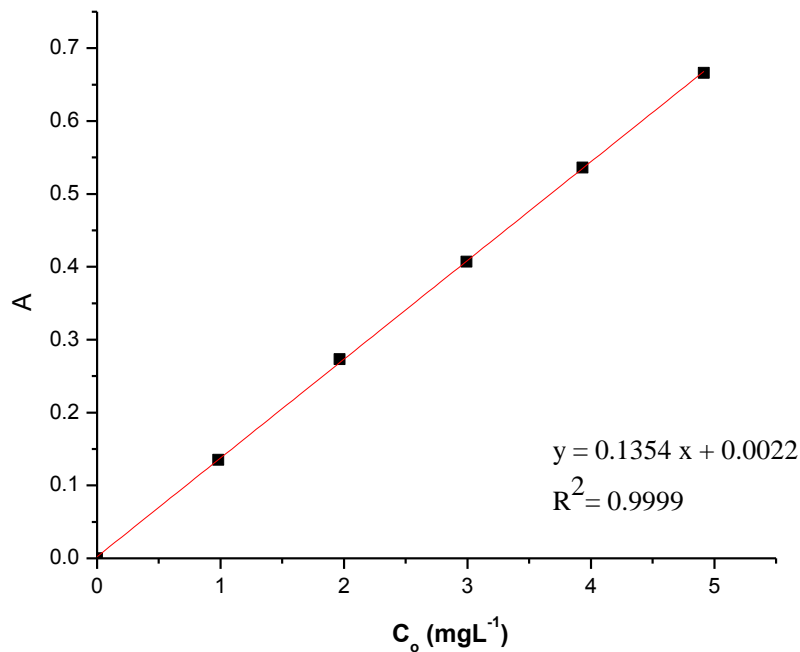
Испитивање кинетике адсорпције фенола из воденог раствора на зеолиту типа силикалит вршено је шаржном (*eng. batch*) методом. Тачно измерена маса зеолита типа силикалит ( $m$ ) додата је у 100g 1% воденог раствора фенола, претходно загрејаног на одређену температуру. Добијена суспензија је хомогенизована мешањем при брзини обртаја од 400 о/мин. У тачно дефинисаним временским интервалима пипетиране су одређене запремине узорка суспензије за анализу. Узорци су центрифугирани на 2000 о/мин у трајању од 5 минута због раздвајања талога од раствора узорка. Специфичан адсорпциони капацитет силикалита за фенол на датој температури након одређеног времена ( $t$ ) израчунат је из једначине:

$$x_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} m_t \text{ (mg/g)} \quad (3.1)$$

где је  $C_0$  почетна концентрација воденог раствора фенола (мас.%),  $C_t$  је концентрација фенола у датом времену ( $t$ ) (мас.%),  $m_t$  је маса воденог раствора (mg),  $m$  је маса зеолита типа силикат (g). Концентрација фенола заостала у воденом раствору након адсорпције одређивана је мерењем апсорбанције фенола на 510 nm при чему је коришћен UV-VIS спектрофотометар Shimadzu UV mini 1240, Јапан.

### 3.2.3 Аналитички метод одређивања концентрације фенола

Концентрација фенола у воденом раствору након адсорпције одређена је спектрофотометријском методом (ASTM D 1783-01) која се заснива на грађењу обојених комплекса једињења фенола са 4-аминоантипирином у присуству ферицијанидног јона [89]. Калибрациона крива, зависност апсорбанције стандардних раствора фенола од концентрације фенола у стандардним растворима, одређена је за концентрације стандардних раствора фенола  $1\text{mgL}^{-1}$ ,  $2\text{mgL}^{-1}$ ,  $3\text{mgL}^{-1}$ ,  $4\text{mgL}^{-1}$  и  $5\text{mgL}^{-1}$  (слика 3.1). Мерена је апсорбанција стандардних раствора фенола на 510 nm.



**Слика 3.1** Калибрациона крива за одређивање концентрације фенола у воденим растворима

Непознате концентрације фенола у узорцима одређиване су на основу добијених апсорбанција на 510 nm коришћењем једначине калибрационе криве.

$$C_0 = 0,0022 - A/0,1354 \quad (3.2)$$

### 3.2.4 Степен адсорпције фенола

Степен адсорпције фенола ( $\alpha$ ) израчунаван је коришћењем израза:

$$\alpha = \frac{x_t}{x_{max}} \quad (3.3)$$

где је  $x_t$  специфични адсорпциони капацитет силикалита за фенол и  $x_{max}$  је максимални специфични адсорпциони капацитет силикалита за фенол који је одређен из експерименталних кинетичких кривих.

### 3.2.5 Одређивање кинетичког модела адсорпције фенола на зеолиту

Имајући у виду да је адсорпција фенола на зеолиту процес који се одиграва на површини адсорбента, кинетички модел адсорпције фенола одређен је методом уклапања у реакционе моделе тзв. "model-fitting" методом описане у поглављу 2.4.5.2 [64, 65].

### 3.2.6 Одређивање енергије активације диференцијалном изоконверзионом методом

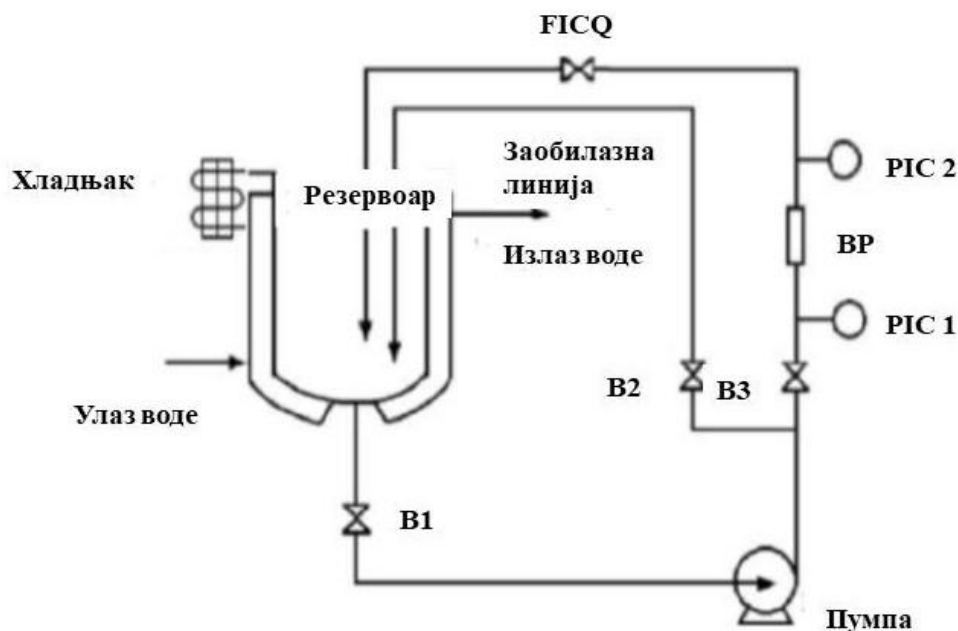
Фридманов диференцијални изоконверзиони метод [62] је заснован на изоконверзионом принципу и детаљно је описан у поглављу 2.4.5.1.а коришћен је за одређивање вредности енергије активације адсорпције фенола на зеолиту типа силикалит за различите вредности степена адсорпције.

### 3.2.7 Фитовање експерименталних података

Коефицијент линеарне корелације ( $R^2$ ) коришћен је као критеријум одступања између експерименталних података (теоријски кинетички модел R2, Аренијусова и Ејрингова једначина). Параметри и коефицијенти корелације добијени су коришћењем комерцијалног софтвера Origin Lab Pro 8.

## 3.3 Хидродинамички кавитациони уређај

На Слици 3.2 приказана је основна шема кавитационог уређаја (ХДКУ) коришћеног у раду. Основни делови ХДКУ су: резервоар за раствор фенола запремине од 5L, пумпа снаге 7kW за рецикулацију раствора кроз главну линију и заобилазну на којој су регулациони вентили (B1, B2 и B3) за контролисање притиска, мерач протока (FICQ), манометри (PIC1 и PIC2) и кавитатор Вентуријевог типа или плоча са отвором (BP).



Слика 3.2 Шематски приказ хидродинамичког реактора, Р-резервоар, П-пумпа, ВР-кавитатор Вентуријевог типа или плоча са отвором, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub> - вентили, PIC1, PIC2-барометри, FICQ - мерач протока

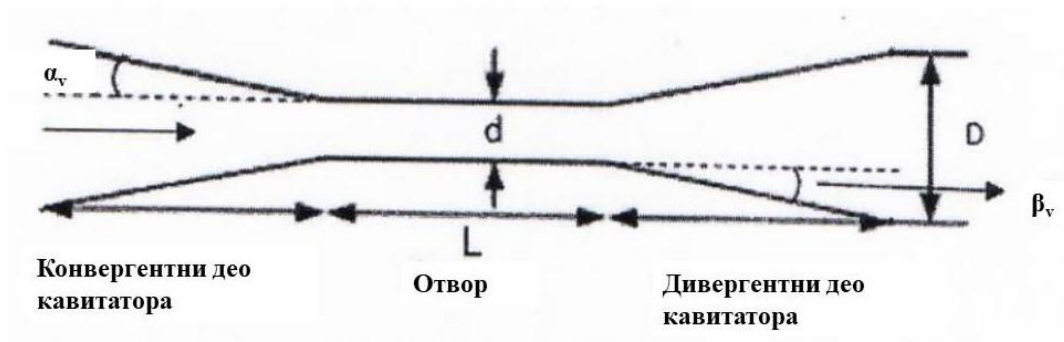
### 3.3.1 Кавитатор Вентуријевог типа

Основне конструктивне карактеристике кавитатора Вентуријевог типа дате су у Табели 3.2.

Табела 3.2. Конструктивне карактеристике кавитатора

Дужина отвора кавитатора	8,5 mm
Пречник отвора	1 mm
Дужина конвергентног дела кавитатора	15 mm
Дужина дивергентног дела кавитатора	65 mm
Половина угла конвергентног дела кавитатора ( $\alpha$ )	23,2°
Половина угла дивергентног дела кавитатора ( $\beta$ )	6,4°

На слици 3.3 приказана је шема кавитатора Вентуријевог типа конструктивних карактеристика датих у табели 3.2.



Слика 3.3 Кавитатор Вентуријевог типа

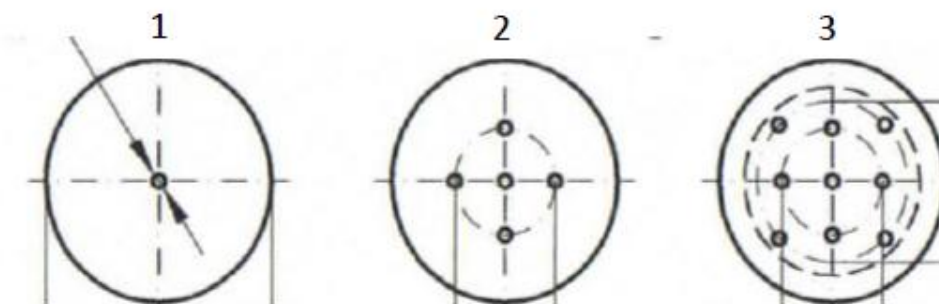
### 3.3.2 Кавитатор типа -плоча са отвором

Основне конструктивне карактеристике кавитатора типа - плоча са отвором дате су у Табели 3.3.

Табела 3.3. Конструктивне карактеристике кавитатора типа - плоча са отвором

Плоча бр.	Облик отвора	Број отвора	Димензија отвора, mm	Површина проточног пресека, mm <sup>2</sup>	Укупни обим отвора, mm
1	сфера	1	$\phi$ 1	0,785	3,14
2	сфера	5	$\phi$ 1	3,925	15,7
3	сфера	9	$\phi$ 1	7,065	28,26

На слици 3.4 приказане су шеме кавитатора типа – плоче са отворима конструктивних карактеристика датих у табели 3.4.



Слика 3.4 Кавитатори типа – плоче са отворима

Усвојени су следећи геометријски параметри кавитатора типа плоча са отворима: параметар  $\alpha^*$  који се дефинише као однос укупног обима свих отвора на плочи и њиховог броја и има удео у дефинисању протока иза плоче

$$\alpha^* = \frac{\text{zbir obima svih otvora na ploči}}{\text{zbir površina svih otvora na ploči}} \quad (3.4)$$

и параметар  $\beta$  који значајно утиче на кавитациони број  $Kb$  и на тај начин одређује интензитет кавитације, дефинисан је изразом:

$$\beta = \frac{\text{zbir površina svih otvora na ploči}}{\text{poprečni presek cevi}} \quad (3.5)$$

При константном притиску течности на улазу хидродинамичког кавитационог уређаја, проток значајно зависи и од облика отвора на плочама и већи је при повећању параметра  $\beta$  који карактерише степен пригушења течности на отворима [90, 91].

Уколико су кавитатори типа плоче са сферним отворима као плоче приказане на Слици 3.4. и уколико имају исти пречник  $d_0$  једначине 3.4 и 3.5 се могу превести у следеће једначине:

$$\alpha^* = \frac{n_0 * 2\pi * (\frac{d_0}{2})}{n_0 * \pi * (\frac{d_0}{2})^2} = \frac{4}{d_0} \quad (3.6)$$

$$\beta = \frac{n_0 * \pi * (\frac{d_0}{2})^2}{\pi * (D/2)^2} = n \left(\frac{d_0}{D}\right)^2 \quad (3.7)$$

где је  $n_0$  број отвора на плочи,  $d_0$  пречник отвора на плочи и  $D$  пречник цеви кавитатора.

У табели 3.4 приказане су вредности геометријских параметара кавитатора типа плоча са отвором.

**Табела 3.4.** Геометријски параметри кавитатора типа -плоча са отвором

Плоча бр.	$\alpha^*$ , mm <sup>-1</sup>	$\beta$
1	4,0	0,0035
2	4,0	0,0173
3	4,0	0,0311

### 3.3.3 Одређивање кавитационог броја уређаја

Кавитациони број ( $K_b$ ) [92-94] представља меру степена развоја кавитационог процеса и израчунава се следећом једначином:

$$K_b = \frac{p_d - p_v}{0.5 \rho_1 v_0^2} \quad (3.8)$$

Где је  $p_d$  излазни притисак,  $p_v$  је напон паре,  $\rho_1$  је густина раствора, а  $v_0$  је линеарна брзина флуида.

### 3.3.4 Одређивање броја пролаза раствора фенола кроз кавитациони уређај

Број пролаза ( $n$ ) [95,96] воденог раствора фенола кроз кавитатор израчунава се коришћењем израза:

$$n = \frac{Q}{V} t \quad (3.9)$$

Где је  $Q$  запремински проток ( $\text{m}^3/\text{s}$ ),  $V$  укупна запремина раствора у резервоару ( $\text{m}^3$ ) и  $t$  је време кавитације (s).

### 3.3.5 Израчунавање степена уклањања фенола

Израчунавање степена уклањања фенола ( $\alpha$ ) вршено је применом једначине:

$$\alpha_c = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \quad (\%) \quad (3.10)$$

Где је  $C_0$  почетна концентрација фенола,  $C$  концентрација фенола у неком времену кавитације  $t$ .

### 3.3.6 Одређивање реда реакције

Одређивање реда реакције редукције фенола технологијом хидродинамичке кавитације извршено је методом почетних брзина [97]. У складу са том методом, почетна брзина ( $r_i$ ) је пропорционална  $n^*$ -том степену почетне концентрације ( $C_0^*$ ) реактанта.

$$r_i = k(C_0^*)^{n^*} \quad (3.11)$$

Логаритмовањем претходне једначине добија се:

$$\ln r_i = \ln k + n^* \ln C_0^* \quad (3.12)$$

Зависност  $\ln r_i$  од  $\ln C_0^*$  треба да даје праву линију чији нагиб одговара реду реакције у односу на реактант.

### 3.3.7 Кавитациони принос

Кавитациони принос се дефинише као маса редукованог фенола по утрошеној енергији у јединици времена (mg/J). У хидродинамичким кавитационим уређајима главни потрошач енергије је пумпа уз помоћу које се генерише кавитација [98-100]. Снага дисипације,  $P_D$  (J/s) добијена је на основу израза:

$$P_D = Q \times \Delta p \quad (3.13)$$

Где је  $Q$  запремински проток ( $m^3/s$ ), а  $\Delta p$  разлика притисака (Pa). Енергетска ефикасност уређаја израчуната је из односа:

$$E_{ef} = \frac{P_D}{P_I} \quad (3.14)$$

Где је  $P_I$  снага пумпе кавитационог уређаја. Редукована маса фенола добија се из концентрација фенола након одређеног времена кавитације и запремине резервоара кавитационог уређаја.

Кавитациони принос,  $Y$  (mg/J) добијен је према следећем изразу:

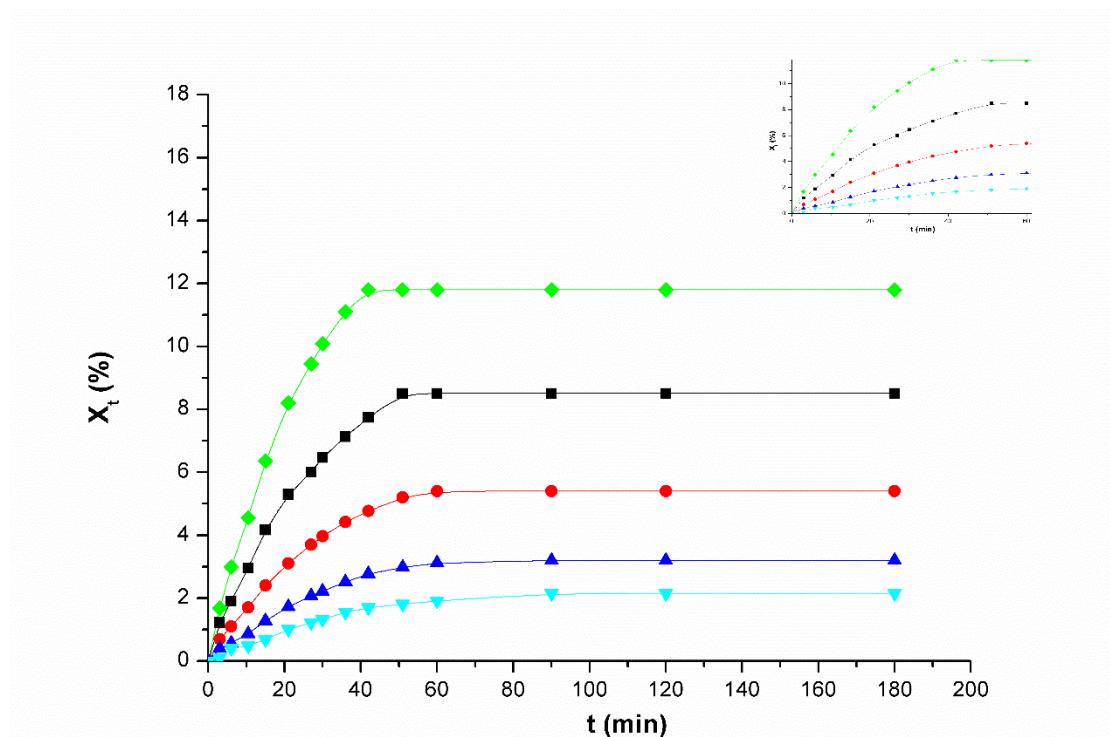
$$Y = \frac{m}{P_I t} \quad (3.15)$$

Где је  $m$  маса уклањања фенола (mg),  $P_I$  снага пумпе,  $t$  је време кавитације (s).



## 4.1 Кинетика адсорпције фенола на зеолиту типа силикалит

Изотермне зависности специфичног адсорпционог капацитета силикалита према фенолу од времена адсорпције (тј. изотермне кинетичке криве) приказане су на слици 4.1.

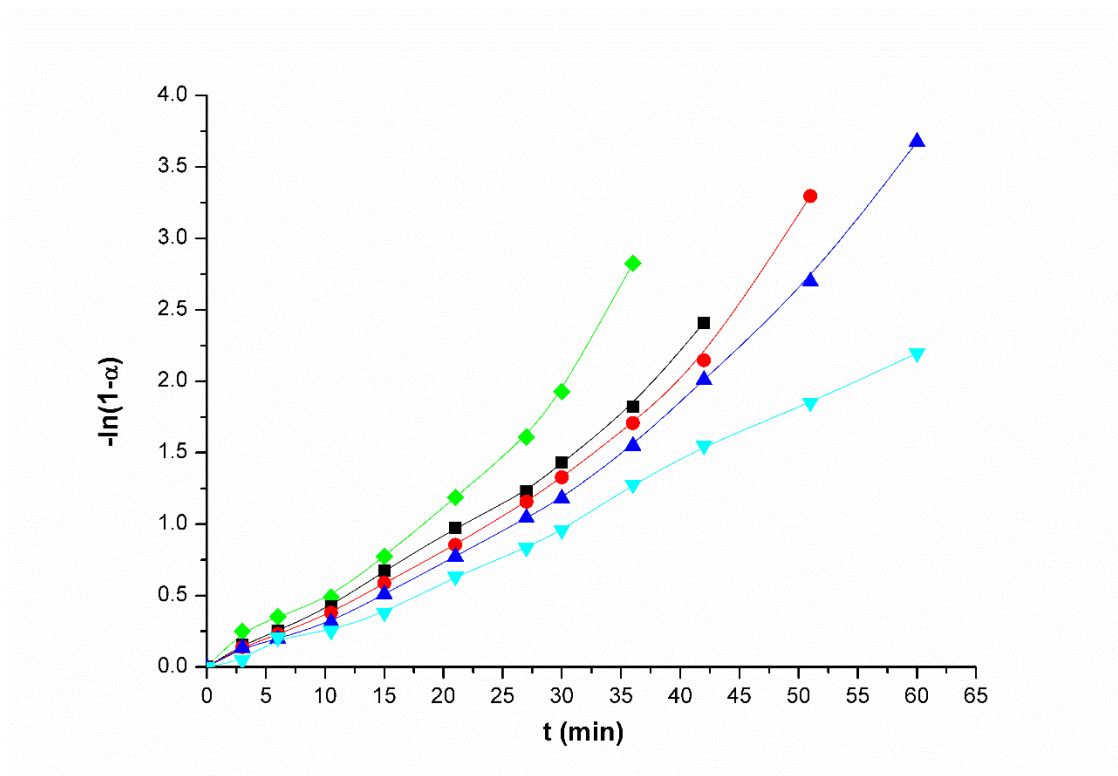


Слика 4.1 Изотермне зависности специфичног адсорпционог капацитета силикалита од времена адсорпције фенола на 283K (▼), 293 K (▲), 298 K (●) 303 K (■) и 313K (◆).

Са слике 4.1 се види да су изотермне кинетичке криве адсорпције фенола на силикалиту на свим испитиваним температурама идентичног облика. На почетку процеса адсорпције, специфични капацитет адсорпције линеарно расте са продужетком времена адсорпције. После тог периода специфични адсорпциони капацитет са трајањем адсорпције постаје успорен и добија конвексан облик. На крају процеса адсорпције, вредност специфичног адсорпционог капацитета силикалита постаје независтан од времена - област платоа.

Са повећањем температуре адсорпције повећава се вредност нагиба линеарног дела кинетичке криве и максимална вредност специфичног адсорпционог капацитета  $x_{max}$ . Повећање нагиба кинетичких кривих са температуром указује на пораст брзине адсорпције фенола на силикалиту, док повећање  $x_{max}$  са температуром указује на тип адсорпционог процеса (термички активирана адсорпција). Кинетика адсорпције органских једињења из раствора на зеолитима се најчешће описује кинетичким моделима првог реда, другог реда и моделом унутар честичне дифузије. У циљу одређивања кинетичког модела адсорпције фенола на зеолиту типа силикалит примењени су управо ти кинетички модели.

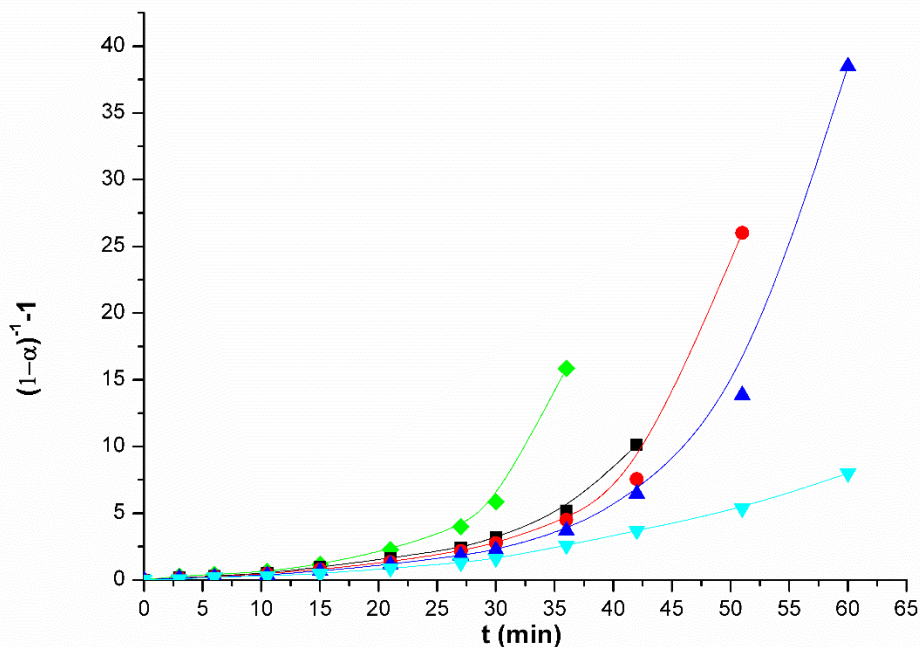
У раду Roostaei и сар. [101] утврђено је да се кинетика адсорпције фенола на зеолитима типа Y и ZSM-5 може описати кинетичким моделом хемијске реакције првог реда. У случају да се кинетика адсорпције фенола може описати моделом првог реда, зависност  $-\ln(1-\alpha)$  од времена треба да је права линија. Добијене изотермне зависности  $-\ln(1-\alpha)$  од времена на свим испитиваним температурама приказане су на слици 4.2.



Слика 4.2 Изотермне зависности  $-\ln(1-\alpha)$  од времена на 283K (▼), 293 K (▲), 298 K (●) 303 K (■) и 313K (◆).

Из резултата приказаних на слици 4.2 очигледно је да зависности  $-\ln(1-\alpha)$  од времена значајно одступају од праве линије у целом опсегу  $\alpha$  што указује да се кинетика адсорпције фенола на силикалиту не може описати кинетичким моделом хемијске реакције првог реда.

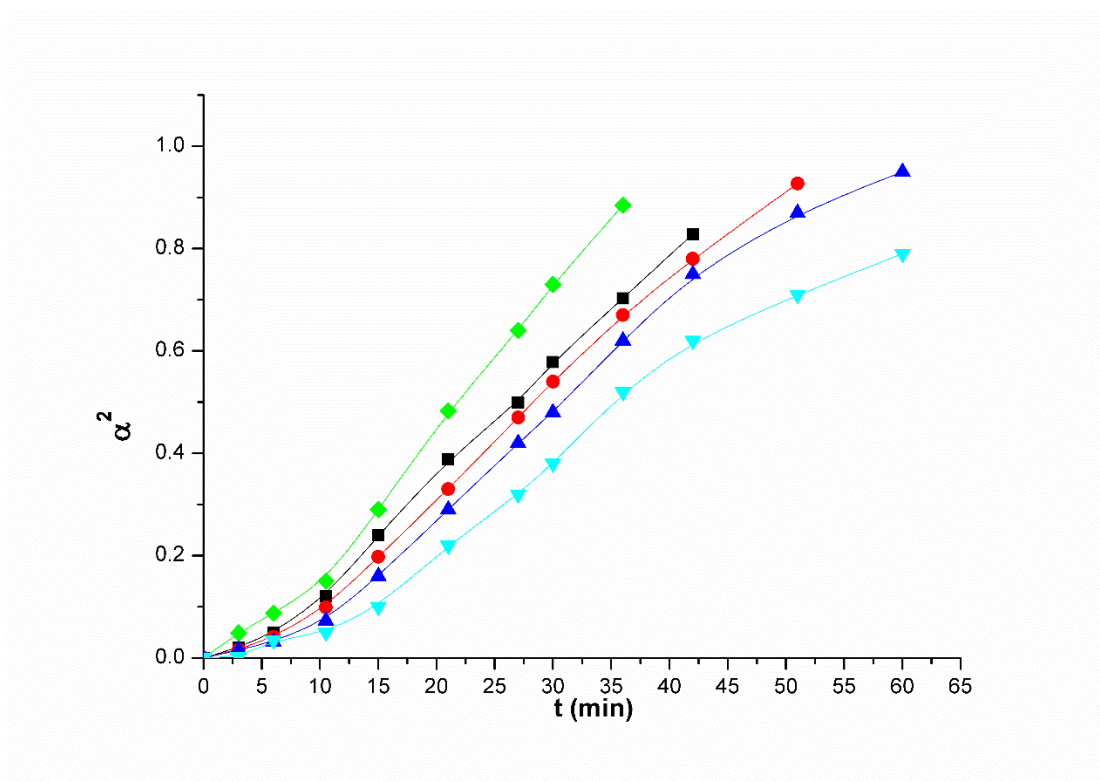
Уколико се кинетика адсорпције фенола може описати кинетичким моделом хемијске реакције другог реда, зависност  $(1-\alpha)^{-1}-1$  од времена треба да буде права линија. Добијене изотермне зависности  $(1-\alpha)^{-1}-1 = f(t)$ , на испитиваним температурама су приказане на слици 4.3.



Слика 4.3 Изотермне зависности  $(1-\alpha)^{-1}$  у функцији времена на 283K (▼), 293 K (▲), 298 K (●) 303 K (■) и 313K (◆).

На основу резултата приказаних на слици 4.3, слично онима на слици 4.2, очигледно је да изотермне зависности  $(1-\alpha)^{-1}$  у функцији времена значајно одступају од праве линије у целом временску опсегу адсорпције и кинетику адсорпције није могуће описати кинетичким моделом хемијске реакције другог реда.

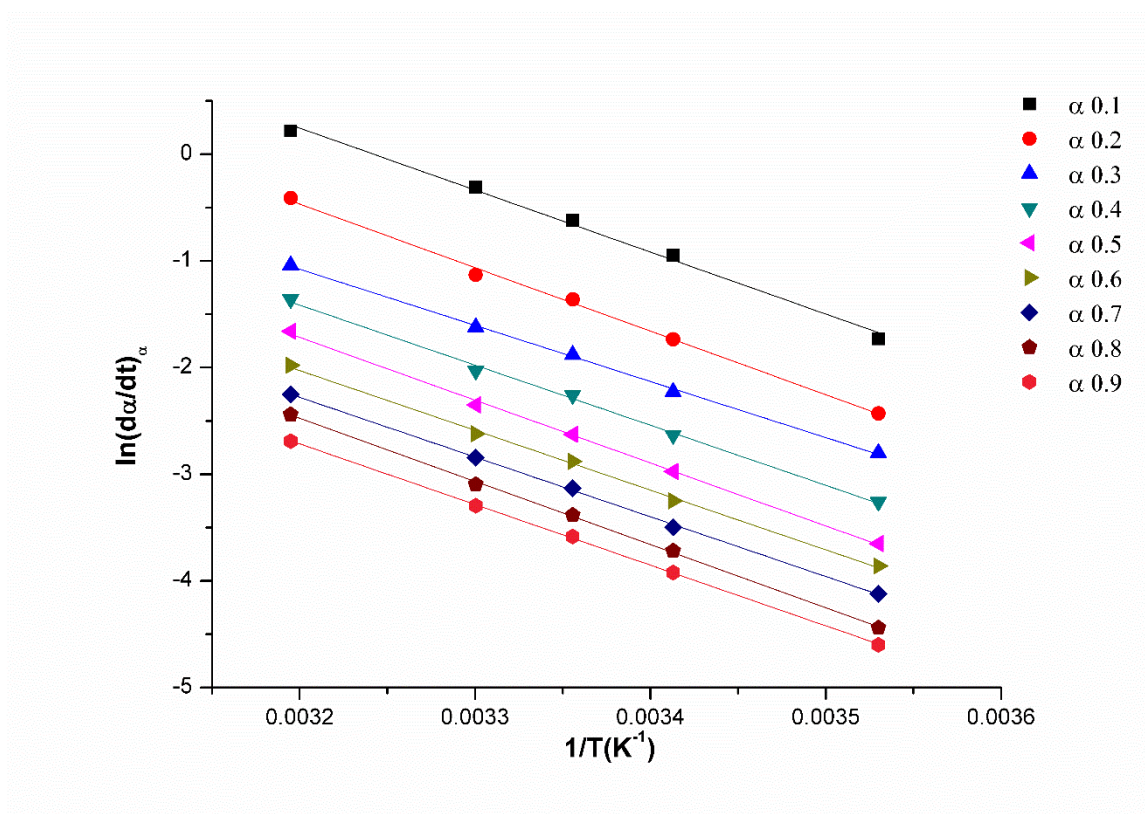
У случају да се адсорпција фенола на силикалиту може моделовати кинетичким моделом једнодимензионалне дифузије зависност  $\alpha^2 = f(t)$  треба бити праволинијска. На слици 4.4 приказане су изотермне зависности,  $\alpha^2 = f(t)$ , за адсорпцију фенола на испитиваним температурама.



Слика 4.4 Изотермне зависности  $\alpha^2$  у функцији времена на 283K (▼), 293 K (▲), 298 K (●) 303 K (■) и 313K (◆).

Из резултата приказаних на слици 4.4, може се видети значајно одступање од линеарности у целом временском опсегу адсорпције. Одступање од линеарности указује на то да се кинетика адсорпције фенола не може описати кинетичким моделом једнодимензионалне дифузије.

Имајући у виду да се кинетика адсорпције фенола из водених раствора на силикалиту не може описати најчешће коришћеним кинетичким моделима у циљу утврђивања степена комплексности процеса адсорпције испитивана је диференцијална изоконверзиона зависност енергије активације од степена адсорпције. Зависност  $\ln(d\alpha/dt)_\alpha = f(1/T)$  за различите степене адсорпције фенола приказане су на слици 4.5.



Слика 4.5 Зависност  $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$  од инверзне температуре ( $1/T$ ) за различите степене адсорпције фенола.

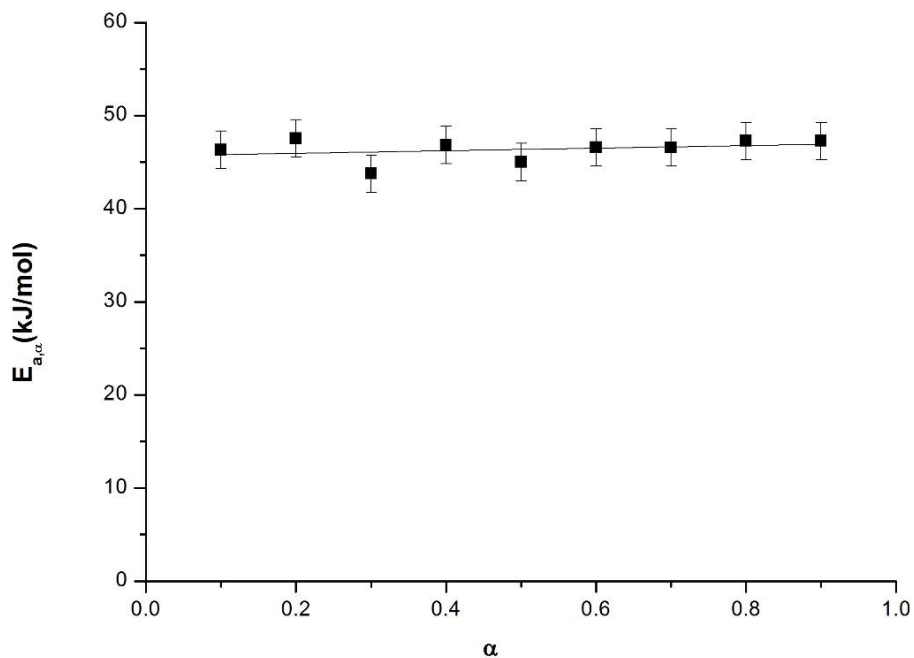
Као што се може видети на слици зависност је линеарна. На основу линеарне зависности може се израчунати енергија активације  $E_{a,\alpha}$  из нагиба и  $\ln[A_{\alpha_i}f(\alpha_i)]$  из одсечка  $b$  изоконверзионих крива.

Утврђени кинетички модел процеса адсорпције омогућава израчунавање вредности  $\ln A_\alpha$  изоконверзионим методом коришћењем израза

$$\ln A_{\alpha_i} = \ln \left[ \frac{e^b}{f(\alpha_i)} \right] \quad (4.1)$$

Зависност  $E_{a,\alpha}$  од  $\alpha$  је дата на слици 4.6.

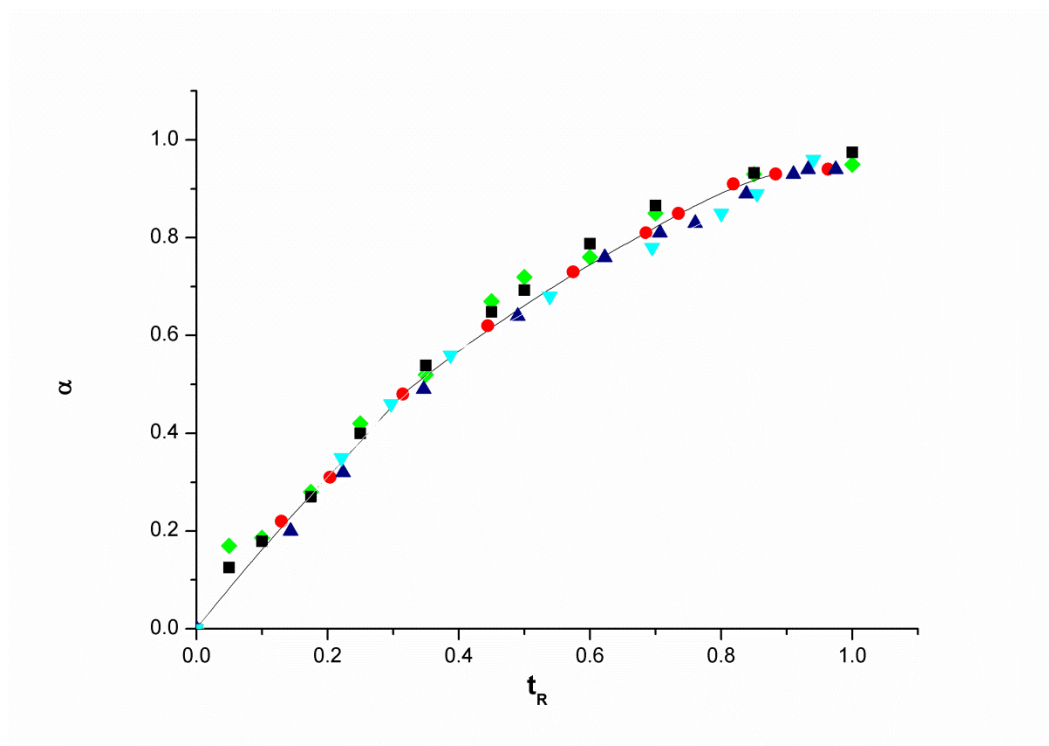




**Слика 4.6** Зависност  $E_{a,\alpha}$  од степена адсорпције  $\alpha$

Резултати приказани на слици 4.6 показују да се вредност енергије активације не мења са степеном адсорпције фенола на основу чега се може закључити да адсорпција фенола на силикалиту има само један кинетички лимитирајући стадијум са вредношћу од  $E_{a,\alpha}$  45 kJ/mol.

Кинетички модел адсорпције фенола утврђен је методом уклапања у реакционе моделе. На слици 4.7 приказане су експерименталне нормализоване конверзионе криве кинетике адсорпције на свим испитиваним температурама.

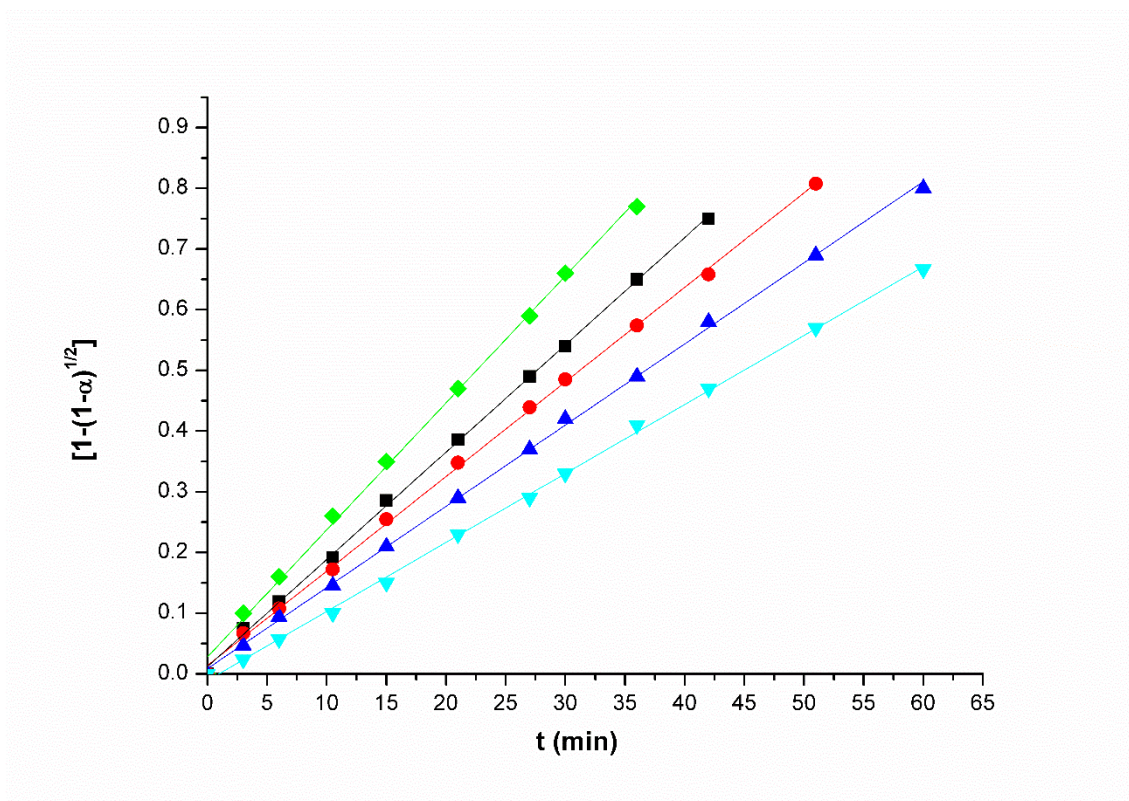


**Слика 4.7** Зависност  $\alpha$  у функцији  $t_R$  на 283К (▼), 293 К (▲), 298 К (●) 303 К (■) и 313К (◆).

Као што се може видети са слике 4.7 на свим испитиваним температурама експериментално нормализоване конверзионе криве кинетике адсорпције су идентичног облика, што индицира: а) да адсорпција фенола на силикалиту има јединствени кинетички модел, б) кинетички модел адсорпције се не мења са температуром.

Компаративном анализом експериментално нормализованих конверзионих крива адсорпције са различитим теоријским моделима утврђено је да се експериментално кинетички подаци најбоље слажу са теоријским кинетичким моделом - реакција лимитирана брзином померања површине граничне фазе (површина, дводимензионални облик), R2 модел.

Уколико се претпостави да се кинетика адсорпције може моделовати теоријским кинетичким моделом R2, зависност  $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$  од времена треба бити права линија, што је приказано на слици 4.8, а тиме и потврђен кинетички модел.



Слика 4.8 Зависност  $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$  од времена на 283 K ( $\blacktriangledown$ ), 293 K ( $\blacktriangle$ ), 298 K ( $\bullet$ ) 303 K ( $\blacksquare$ ) и 313K ( $\blacklozenge$ ).

Са слике 4.8 јасно се види да су те зависности праве линије које потврђују кинетички модел одабран за адсорпцију фенола на зеолиту типа силикалит. Вредности моделних константи брзине и остали кинетички параметри ( $E_{a,m}$   $\ln A_m$ ) за испитиване температуре су дате у табели 4.1.

Табела 4.1 Температурне зависности моделних константи брзине адсорпције и кинетички параметри  $E_{a,m}$  и  $\ln A_m$

T(K)	$k_M$ ( $\text{min}^{-1}$ )	R	Кинетички параметри
283	0,0065	0,9992	$E_{a,m}$ (kJ/mol) = $45 \pm 2$ $\ln(A_m (\text{min}^{-1})) = 14,1 \pm 0,8$
293	0,0136	0,9993	
298	0,0190	0,9998	
303	0,0250	0,9986	
313	0,0410	0,9992	

Повећање вредности моделних константи брзине адсорпције са повећањем температуре је у складу са Аренијусовом једначином, што омогућава да се применом Аренијусове једначине израчунају вредности кинетичких параметара модела, приказаних у табели 4.1. (колона 4). Израчуната вредност енергије активације адсорпције у потпуности се слаже са израчунатом вредношћу за  $E_{a,\alpha}$  изоконверзионом методом, што потврђује горе наведену хипотезу о постојању јединственог лимитирајућег ступња процеса адсорпције.



Израчунате вредности  $\ln A_{\alpha_i}$  варирају у опсегу од 14,1 до 14,3 и у доброј су сагласности са израчунатом вредношћу  $\ln A_m$ . Добро слагање ових вредности додатно потврђује исправност утврђеног кинетичког модела адсорпције.

На основу утврђеног кинетичког модела адсорпције фенола на силикалиту могуће је претпоставити кинетички модел адсорпције органских једињења из водених раствора на зеолитима. Основне претпоставке овог модела су: а) зеолит садржи  $N$  поре које имају цилиндрични облик са просечним пречником  $r_0$ , б) поре у зеолиту истовремено се попуњавају "слој по слој" са молекулима адсорбата, в) брзина адсорпције фенола је већа од брзине раста дебљине адсорпционог слоја. У том случају, пречник цилиндричних пора зеолита може се израчунати применом једначине:

$$r = r_0 - kt \quad (4.2)$$

Где је  $k$  константа брзине повећања дебљине адсорпционог слоја.

Степен адсорпције фенола на силикалиту такође се може израчунати применом једначине:

$$\alpha = \frac{N\rho\pi hr_0^2 - N\rho\pi hr^2}{N\rho\pi hr_0^2} \quad (4.3)$$

где је  $\rho$  густина адсорбованог фенола,  $h$  је висина цилиндра.

или

$$\alpha = \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) \quad (4.4)$$

Уколико се у једначини 4.2 замени вредност  $r$  са  $r_0 - kt$ , добија се следећа једначина:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{r_0 - kt}{r_0}\right)^2 \quad (4.5)$$

преуређењем једначине 4.4 добија се следећа једначина:

$$1 - \alpha = \left(1 - \frac{k}{r_0} t\right)^2 \quad (4.6)$$

или

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/2}\right] = k_M t \quad (4.7)$$

Где је  $k_M$  моделна константа брзине пораста дебљине адсорпционог слоја.

Пошто је једначина 4.6 идентична са интегралним обликом експериментално утврђеног реакционог модела реакције лимитиране брзином померања површине граничне фазе (површина, дводимензионални облик) R2, који се успешно користи за описивање кинетике адсорпције фенола на силикалиту, са великим степеном сигурности може се тврдити да је кинетика адсорпције фенола на силикалиту описана предложеним кинетичким моделом.

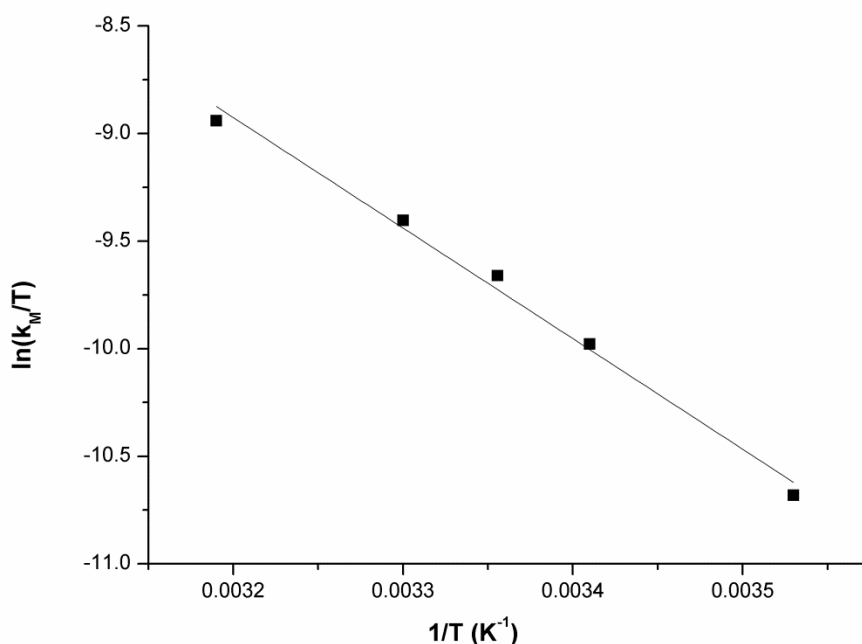
С обзиром је адсорпција фенола на зеолиту термички активиран процес са јасно дефинисаним кинетички лимитирајућим ступњем (брзина померања површине граничне фазе), могуће је израчунати вредности термодинамичких параметара, стандардне енталпије ( $\Delta H^*$ ) и стандардне ентропије ( $\Delta S^*$ ) адсорпције применом Ејрингове једначине [102].

$$k = \frac{\chi k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{R}\right) \quad (4.8)$$

Где је  $k$  константа брзине реакције,  $R$  је гасна константа,  $k_B$  је Болцманова константа,  $h$  је Планкова константа,  $T$  је температура,  $\Delta S^*$  и  $\Delta H^*$  су ентропија и енталпија активације. Логаритмовањем претходне једначине добија се:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (4.9)$$

Вредности енталпије и ентропије активације процеса могу се одредити из кинетичких података добијених из зависности  $\ln(k/T)$  од  $1/T$ . Зависности  $\ln(k_M/T) = f(1/T)$  приказане су на слици 4.9.



Слика 4.9 Зависност  $\ln(k_M/T)$  од инверзне температуре ( $1/T$ )

Зависност је права линија са нагибом ( $a$ ) и одсечком ( $b$ ). Из нагиба и одсечка добијени су следећи параметри.

$$\Delta H^* = a \cdot R \quad (4.10)$$

$$\Delta S^* = \left( b - \ln \frac{k_B}{h} \right) \cdot R \quad (4.11)$$

Стандардна Гибсова слободна енергије адсорпције може се описати следећом једначином:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (4.12)$$

У табели 4.2 приказане су вредности термодинамичких параметара.

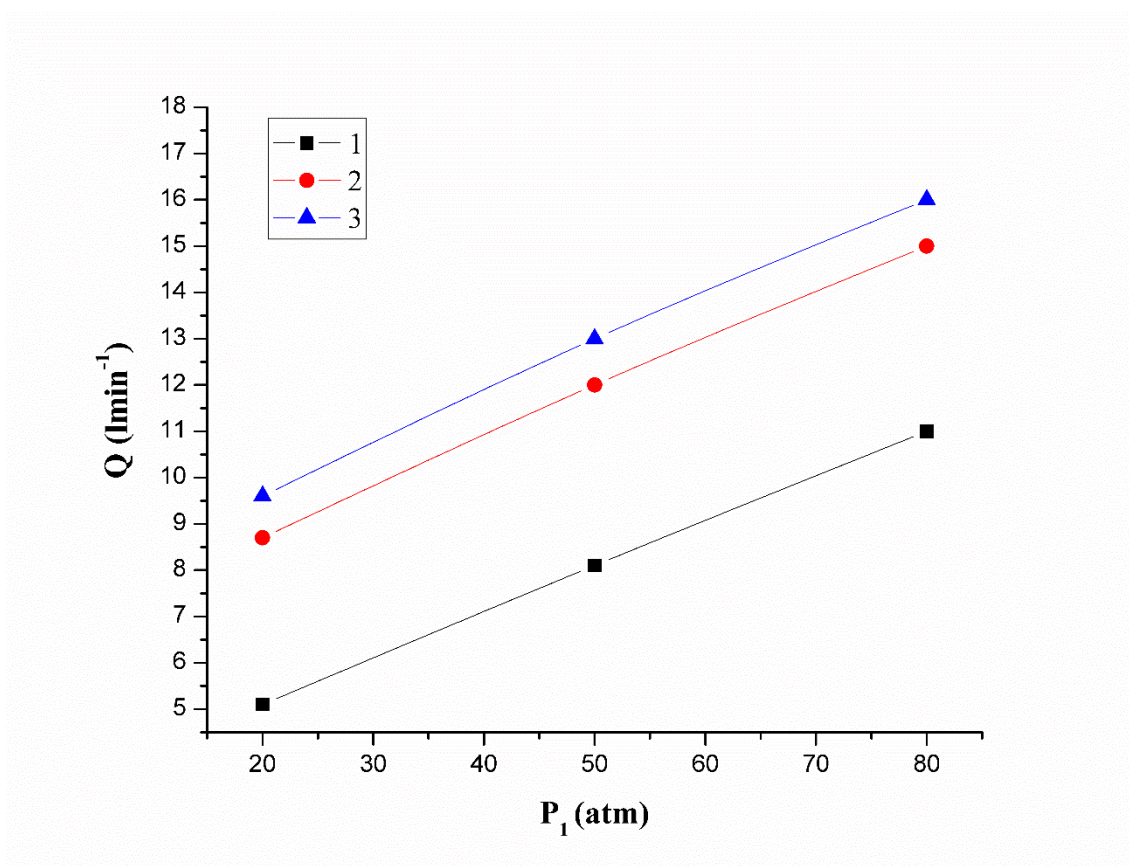
**Табела 4.2** Термодинамички параметри формирања активираниог комплекса адсорпције фенола на зеолиту

Термодинамички параметри активираниог комплекса						
$\Delta G^*(\text{kJmol}^{-1})$					$\Delta H^*(\text{kJmol}^{-1})$	$\Delta S^*(\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1})$
283 K	293K	298K	303K	313K		
-5,1	-3,5	-2,8	-2,1	-1,1	-42,7	-133,9

Термодинамички параметри кинетике адсорпције  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  и  $\Delta G^*$  имају негативне вредности. Негативна вредност ( $\Delta G^*$ ) указује на то да је адсорпција фенола на силикалиту спонтан процес и да силикалит има висок афинитет према фенолу. Негативна вредност промене енталпије ( $\Delta H^*$ ) показује да адсорпција фенола на силикалиту има егзотермну природу, с обзиром да је енергија која се ослобађа током адсорпције фенола на силикалиту већа од интермолекуларних интеракција између фенола и воде. Негативне вредности ентропије ( $\Delta S^*$ ) показују да је уређење система смањено након адсорпције, с обзиром на то да се степен слободе молекула фенола смањује током адсорпције.

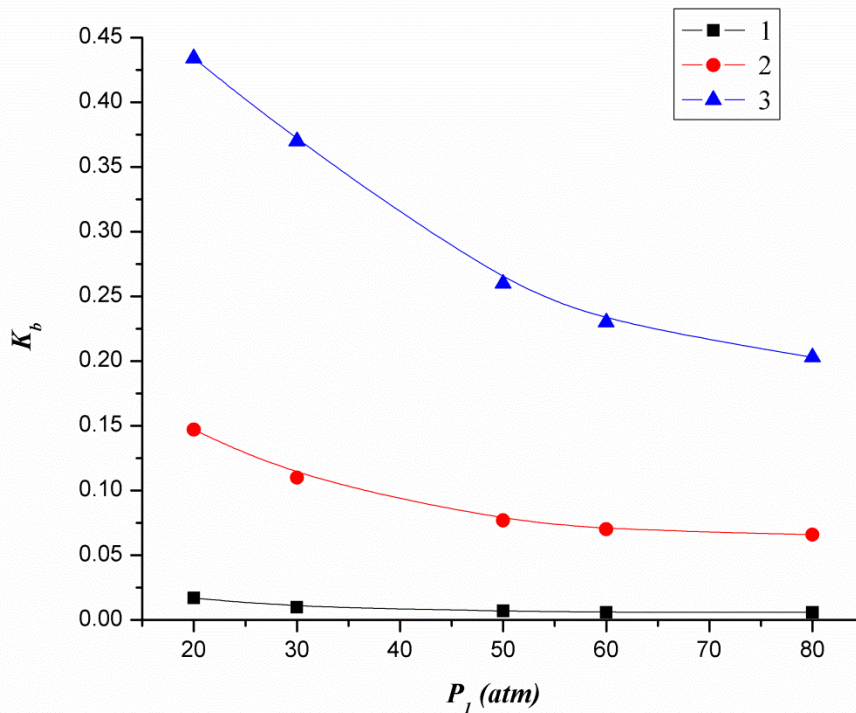
## 4.2 Хидродинамичко кавитационо уклањања фенола кавитатором типа- плоча са отворима

У циљу одређивања услова за стабилан рад ХДКУ-а са кавитатором типа плоча са отвором утврђене су његове хидрауличне карактеристике: зависност протока воденог раствора ( $Q$ ) и кавитационог броја ( $K_b$ ) од улазног притиска ( $P_1$ ). Слика 4.10 приказује зависност протока воденог раствора од улазног притиска ХДКУ-а.



Слика 4.10 Зависност протока од улазног притиска ХДКУ-а у зависности од одабране плоче: плоча бр. 1 (■), плоча бр. 2 (●), плоча бр. 3 (▲).

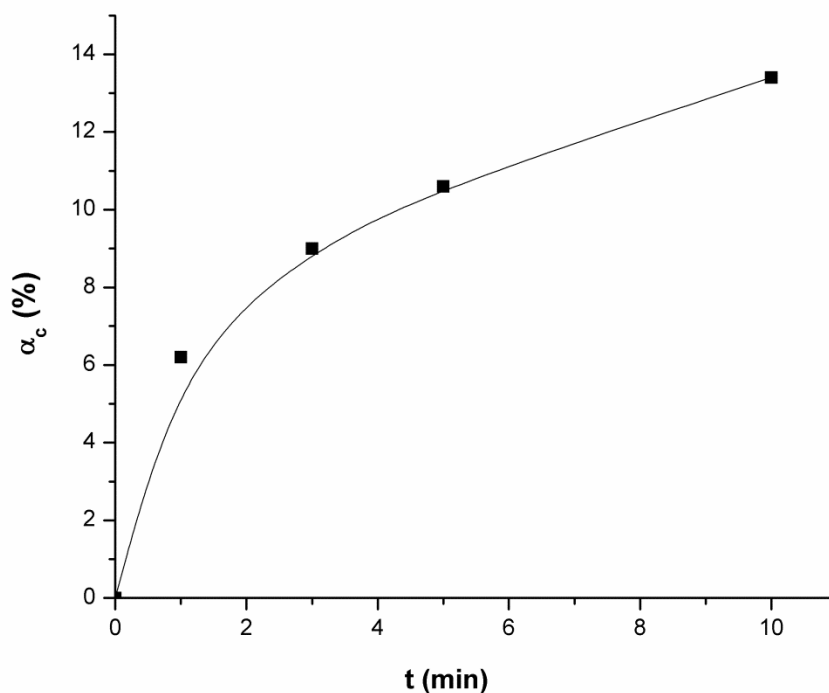
Као што се види из резултата приказаних на слици 4.10, проток воденог раствора се линеарно повећава са повећањем улазног притиска за сва три коришћена кавитатора-типа плоче са отворима. Линеарно повећање протока са улазним притиском до његове вредности од 80 atm указује на то да коришћени ХДКУ може стабилно радити до вредности примењеног улазног притиска. Слика 4.11 показује зависност  $K_b$  за сва три коришћена кавитатора-плоча са отвором од улазног притиска ХДКУ-а.



**Слика 4.11** Утицај улазног притиска ХДКУ на кавитациони број у зависности од одабране плоче: плоча бр. 1 (■), плоча бр. 2 (●), плоча бр. 3 (▲).

Кавитациони број ХДКУ-а сложено се смањује са повећањем улазног притиска за кавитаторе типа плоче са отворима бр. 2 и 3, док се за плочу са отвором бр. 1 готово не мења са притиском. Повећање улазног притиска са вредности од 20 atm на 50 atm доводи до линеарног опадања кавитационог броја за сва три коришћена кавитатора типа-плоча са отворима. Даље повећање улазног притиска доводи до конкавног пада вредности кавитационог броја. Смањење кавитационог броја указује на то да се повећава број насталих кавитационих мехурова и њихових колапса по јединичној запремини, као и интензитет кавитације и концентрација  $\text{OH}\cdot$  радикала.

Да би се утврдила могућност хидродинамичког кавитационог уклањања фенола из отпадних вода без употребе хемикалија, зависност степена уклањања фенола у односу на време испитана је коришћењем плоче са отвором 1 при следећим константним вредностима осталих параметара: почетна концентрација фенола ( $C_0$ )  $50 \text{ mgL}^{-1}$ , вредност  $pH$  раствора 6, концентрација водоник пероксида ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ )  $0 \text{ mgL}^{-1}$ , температура ( $T$ ) 298 K, кавитациони број ( $Kb$ ) 0,017 и број пролаза раствора кроз кавитациони уређај ( $n$ ) 10.



**Слика 4.12** Зависност степена уклањања фенола од времена кавитације

Као што се види из резултата приказаних на слици 4.12 хидродинамичком кавитацијом без употребе додатних хемикалија не постиже се степен уклањања фенола већи од 13,4 %. То значи да при испитаним условима хидродинамичке кавитације, примењена плоча са отвором не производи довољну количину  $\text{OH}\cdot$  радикала који могу довести до потпуног уклањања фенола [82].

С обзиром да количина генерисаних  $\text{OH}\cdot$  радикала зависи првенствено од кавитационог броја коришћене плоче, утицај кавитационог броја ( $Kb$ ) на степен уклањања фенола је испитиваним при следећим константним вредностима осталих параметара:  $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $pH = 6$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ . Табела 4.3 приказује утицај вредности кавитационог броја на степен уклањања фенола при истом броју пролаза воденог раствора фенола кроз плочу са отвором.

**Табела 4.3** Кавитациони број ( $Kb$ ), степен уклањања фенола

$Kb$	$\alpha_c$ (%)
1.200	∅
0.022	1,5
0,017	13,4
0,007	14,2
0,006	15,8

Хидродинамичка кавитација не доводи до деградације фенола и смањења његовог садржаја у воденом раствору када је  $Kb \geq 1$ . Смањивањем вредности кавитационог броја испод 1, у опсегу  $0,022 \geq Kb > 0,006$ , долази до повећања степена адсорпције фенола услед повећања концентрације кавитационих мехура и смањивања њихових радијуса.

Имајући у виду да на степен уклањања фенола утиче рН вредност раствора [83], испитан је утицај рН вредности раствора при следећим константним вредностима осталих параметара:  $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $c_{H_2O_2} = 0 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $n = 10$ ,  $Kb = 0,006$ . Резултати су приказани у Табели 4.4.

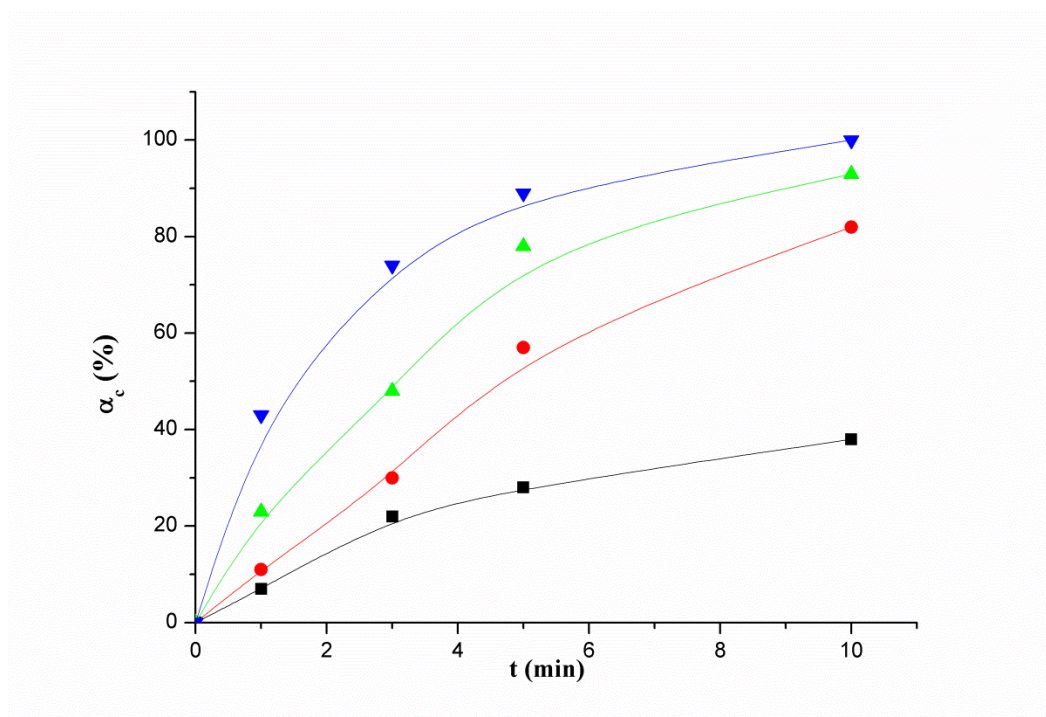
**Табела 4.4** Утицај рН вредности раствора на степен уклањања фенола

рН	$\alpha_c$ (%)
3	25,2
6	15,8
9	Ø
10	Ø
11	Ø

Као што се види из резултата приказаних у Табели 4.4 степен уклањања фенола значајно зависи од промене рН вредности. Када је рН вредност раствора  $\text{pH} \geq 9$ , хидродинамичка кавитација не доводи до смањења садржаја фенола. Насупрот томе, када је вредност рН у опсегу  $6 > \text{pH} > 3$ , степен уклањања фенола расте са смањењем рН вредности.

У растворима у којима је  $\text{pH} \leq 3$  молекул фенола налази се у нејонизованом облику. На  $\text{pH} > \text{pKa}$  фенол дисосује и формира фенолатне анјоне који су растворни у води у односу на молекул фенола. Може се констатовати да доминантни облик фенолне врсте у реакционој смеси директно утиче на ефекте хидродинамичке кавитације. У случају кад је доминантна јонска врста фенола односно фенолатни јони ( $\text{pH} > \text{pKa}$ ), који се не концентрују на граничној фази вода мехур, услед хидрофобности, ефекти кавитације не могу довести до деградације фенола [84]. Супротно томе, када је  $\text{pH} \leq \text{pKa}$  у реакционој смеси доминантан је молекулски облик фенола, који се лако концентрује на граничној фази вода мехур и ефекти кавитације се повећавају.

У циљу остваривања потпуног уклањања фенола из воденог раствора, испитиван је утицај концентрације водоник пероксида у раствору на степен уклањања фенола при следећим константним вредностима осталих параметара:  $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $Kb = 0,006$ .

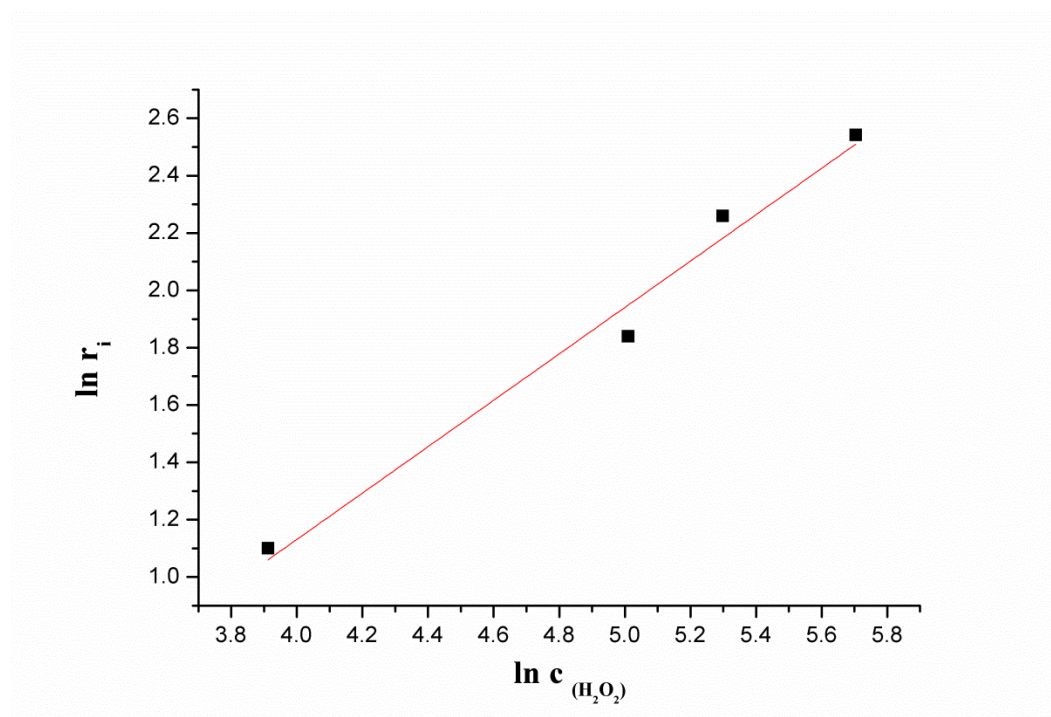


**Слика 4.13** Утицај концентрације водоник пероксида на степен уклањања фенола  $c_{H_2O_2}$   $300 \text{ mgL}^{-1}$  ( $\blacktriangledown$ ),  $200 \text{ mgL}^{-1}$  ( $\blacktriangle$ ),  $150 \text{ mgL}^{-1}$  ( $\bullet$ ) и  $50 \text{ mgL}^{-1}$  ( $\blacksquare$ )

На слици 4.13 приказан је утицај концентрације водоник пероксида у раствору. Као што се може видети са слике повећање  $C_{H_2O_2}$  доводи до повећања степена уклањања фенола. Када је концентрација  $C_{H_2O_2} = 200 \text{ mgL}^{-1}$  степен уклањања фенола је 93% након 10 минута, док је степен уклањања фенола 89% након 5 минута када је  $C_{H_2O_2} = 300 \text{ mgL}^{-1}$ , а након 10 минута долази до потпуног уклањања.

Да би се испитао утицај концентрације водоник пероксида на степен уклањања фенола и кинетика оксидације фенола у условима ХДК, експерименти су изведени при различитим почетним концентрацијама  $H_2O_2$  од 50 до  $300 \text{ mgL}^{-1}$  при следећим константним вредностима осталих параметара:  $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $Kb = 0,006$ . Слика 4.14 приказује зависност  $\ln r_i$  од  $\ln c_{H_2O_2}$ . На основу криве конверзије (зависност степена адсорпције од времена) израчунавају се почетне брзине ( $r_i$ ).



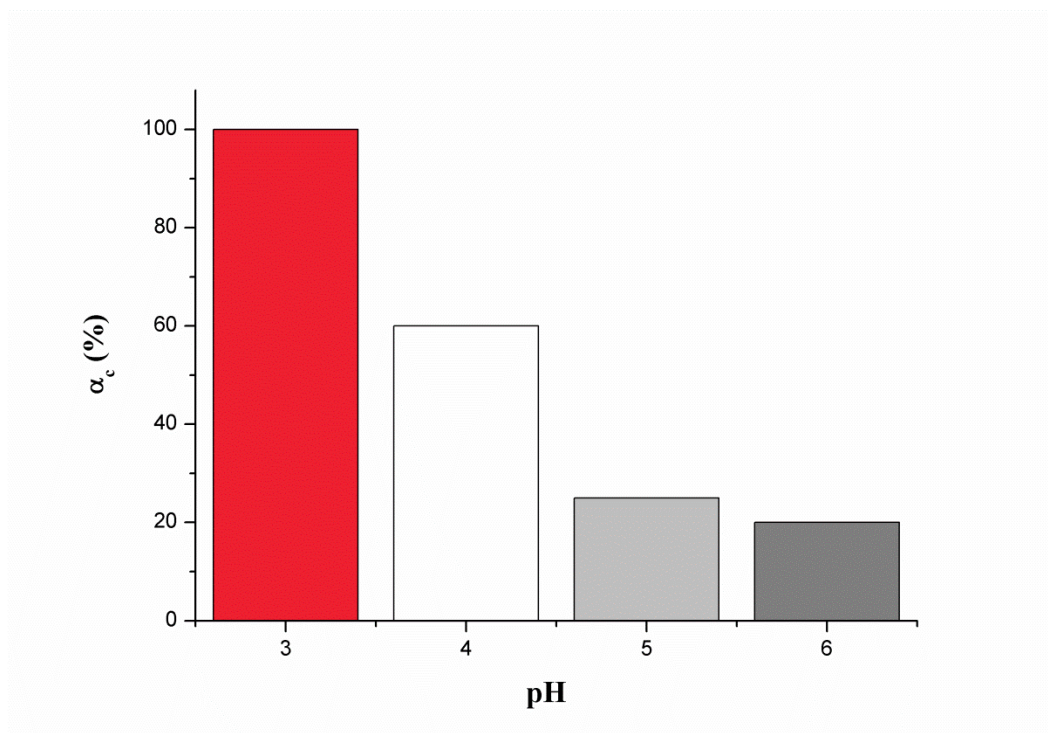


Слика 4.14 Зависност  $\ln r_i$  од  $\ln c_{H_2O_2}$

Зависност  $\ln r_i$  on  $\ln c_{H_2O_2}$  је права линија из чијег се нагиба у складу са методом почетних брзина [97] може израчунати ред реакције. На основу израчунатих вредности реда реакције  $n = 1$  може се закључити да се кинетика уклањања фенола у условима хидродинамичке кавитације може описати кинетичким моделом хемијске реакције првог реда у односу на водоник пероксид.

Водоник-пероксид у раствору фенола доводи до потпуног уклањања фенола, и да је количина произведених ОН радикала довољна да би се постигла оксидација фенола до угљен диоксида и воде. Да би се оптимизовао поступак кавитације за уклањање садржаја фенола, поред додатка  $H_2O_2$  одређене концентрације у раствор фенола испитиван је и ефекат рН вредности и температуре раствора на степен уклањања фенола.

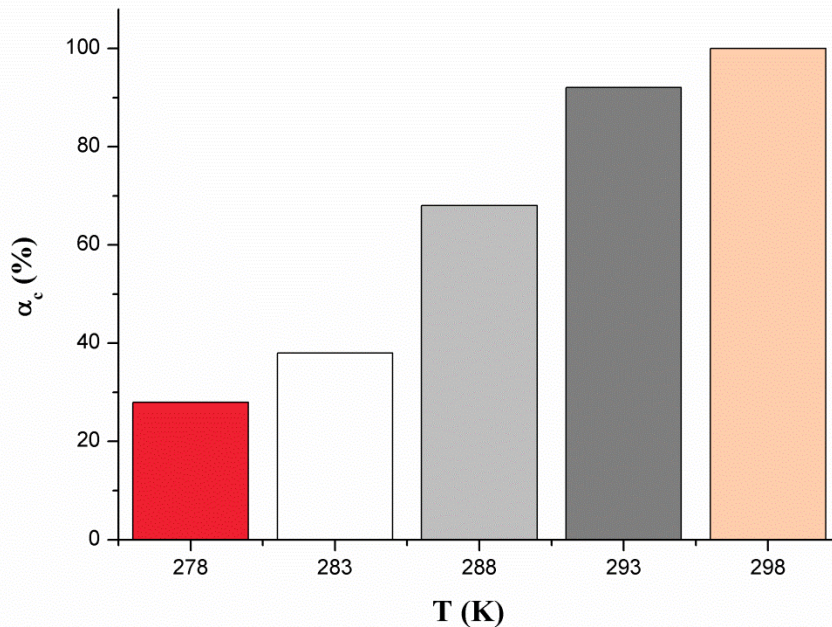
На Слици 4.15 приказан је ефекат рН раствора на степен уклањања фенола при следећим константним вредностима осталих параметара:  $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $n = 10$ ,  $c_{H_2O_2} = 300 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $Kb = 0,006$ .



**Слика 4.15** Утицај рН вредности раствора на степен уклањања фенола

Резултати приказани на слици 4.15 јасно показују да рН вредности раствора фенола значајно утичу на степен уклањања фенола као и у случају његове редукције без хемикалија са том разликом да у овом случају долази до потпуног уклањања фенола када је рН вредност 3. У опсегу од  $3 \geq \text{pH} \geq 6$  степен уклањања фенола расте са смањењем рН вредности раствора. Утицај рН вредности на степен уклањања фенола повезан је са молекулским обликом фенола који је присутан у раствору и његовом способношћу интеракције са кавитационим мехурима.

Утицај температуре раствора на степен уклањања фенола испитан је у температурном опсегу од 278 до 298 K, уз остале константне вредности параметара:  $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $n = 10$ ,  $Kb = 0,006$ .



**Слика 4.16** Утицај температуре раствора на степен уклањања фенола

Као што се види из слике 4.16 повећање температуре доводи до повећања степена уклањања фенола што указује на то да је кавитациона деградација фенола термички активирана реакција.

Стварање погодних услова за хидродинамичку кавитацију и интензитет кавитационог процеса у великој мери зависи од геометрије кавитатора: кавитационог броја и параметара  $\alpha^*$  и  $\beta$  који се односе на величину и облик кавитатора-плоче са отворима.

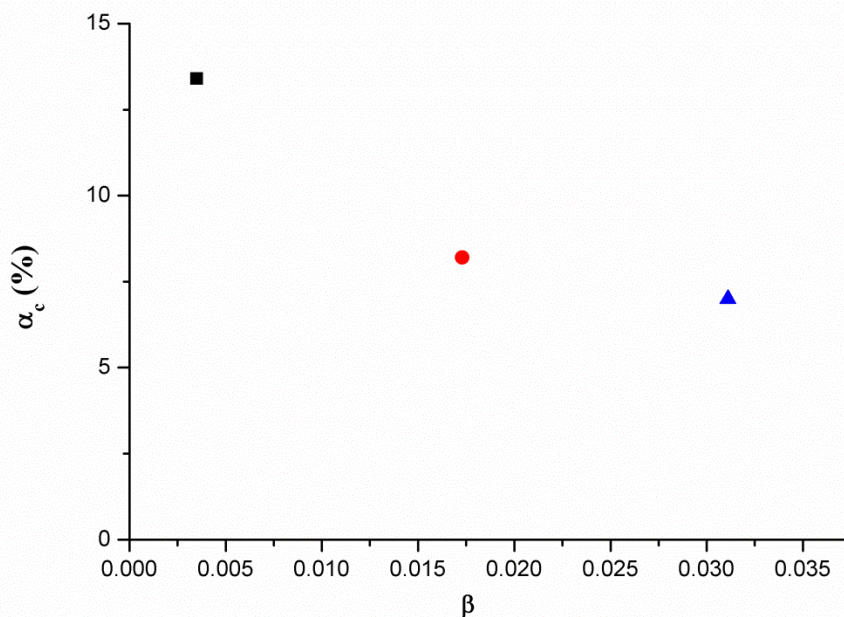
Табела 4.5 приказује вредности кавитационог броја при улазним притисцима  $P_1 = 20\text{atm}$ ,  $30\text{atm}$ ,  $50\text{atm}$ ,  $60\text{atm}$  и  $80\text{atm}$  на температури од  $298\text{ K}$ .

**Табела 4.5** Зависност кавитационог броја уређаја при различитим улазним притисцима, од вредности  $\beta$  на  $T = 298\text{ K}$ .

<b>Плоча број</b>	<b>Кб</b>					<b><math>\beta</math></b>
	20atm	30atm	50atm	60atm	80atm	
1	0,017	0,010	0,007	0,006	0,006	0,0035
2	0,147	0,110	0,077	0,070	0,066	0,0173
3	0,434	0,370	0,260	0,230	0,203	0,0311

Као што се може видети у табели 4.5 вредности кавитационог броја се смањују са смањењем вредности параметра  $\beta$ . Пошто све плоче имају идентичне вредности параметра  $\alpha$  процес кавитације је интензивнији са већим степеном пригушења течности односно са мањом вредношћу параметра  $\beta$  [103].

Утицај параметра  $\beta$  на степен уклањања фенола за сва три кавитатора-плоче са отвором приказан је на слици 4.17 при следећим константним вредностима осталих параметара:  $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 6$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $P_I = 20 \text{ atm}$ ;  $t = 10 \text{ min}$ .



**Слика 4.17** Утицај параметра  $\beta$  на степен уклањања фенола за сва три кавитатора – типа плоча са отвором плоча бр. 1 (■), плоча бр. 2 (●), плоча бр. 3 (▲).

На основу резултата приказаних на слици 4.17 може се закључити да се степен уклањања фенола повећава са смањењем вредности параметра  $\beta$ . То се може приписати чињеници да је код плоча са мањим бројем отвора процес кавитације интензивнији, па је највећи степен уклањања од 13,4% добијен за плочу 1 при датим условима процеса кавитације.

У табели 4.6 приказан је кавитациони принос ХДКУ-а са кавитатором типа плоче са отвором.

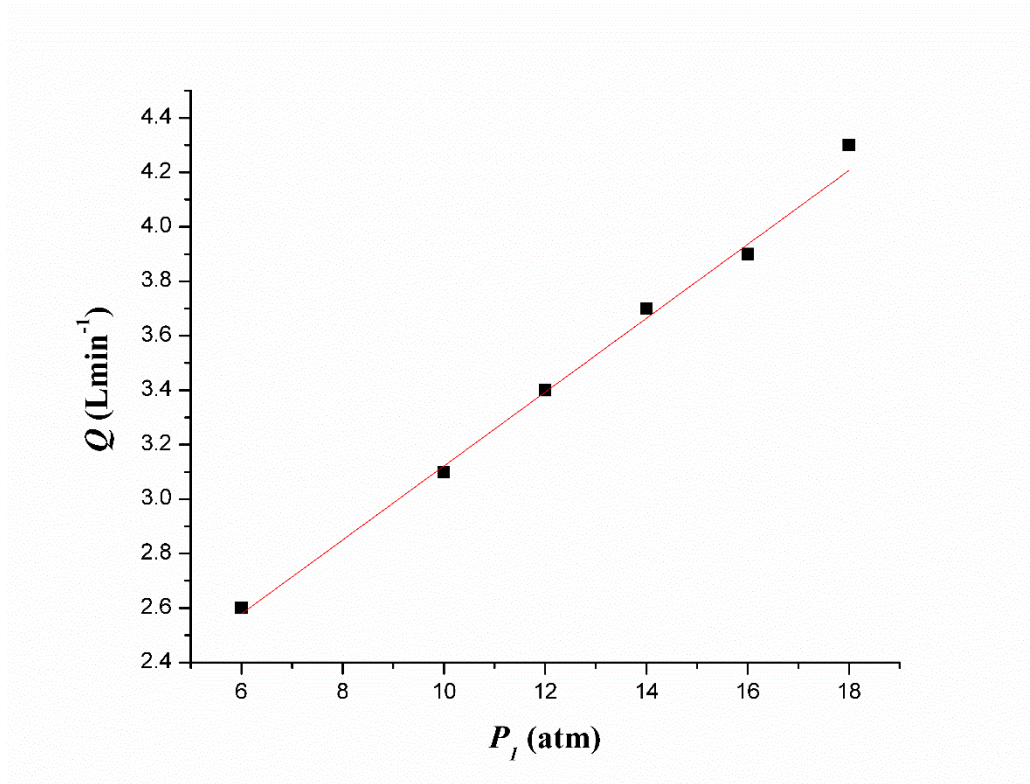
**Табела 4.6** Параметри кавитационог приноса

Параметри и кавитациони принос	Вредност
$P_I$ (Pa)	$14 \times 10^5$
$Q$ (m <sup>3</sup> /s)	$6 \times 10^{-5}$
$E_{ef}$	0,01
$t$ (min)	10
$P_I$ за време $t$ (J)	$4,2 \times 10^6$
$Y$ (mg/J)	$5,9 \times 10^{-5}$

Као што се може видети из табеле 4.6 кавитациони принос ХДКУ-а са кавитатором типа плоче са отвором износи  $5,9 \times 10^{-5} \text{ mg/J}$ .

### 4.3 Хидродинамичко кавитационо уклањања фенола кавитатором Вентуријевог типа

У циљу одређивања услова за стабилан рад ХДКУ-а са кавитатором Вентуријевог типа утврђене су његове хидрауличне карактеристике су: зависност протока воденог раствора ( $Q$ ) и кавитационог броја ( $K_b$ ) од улазног притиска ( $P_I$ ). Слика 4.18 приказује зависност протока воденог раствора од улазног притиска ХДКУ-а.

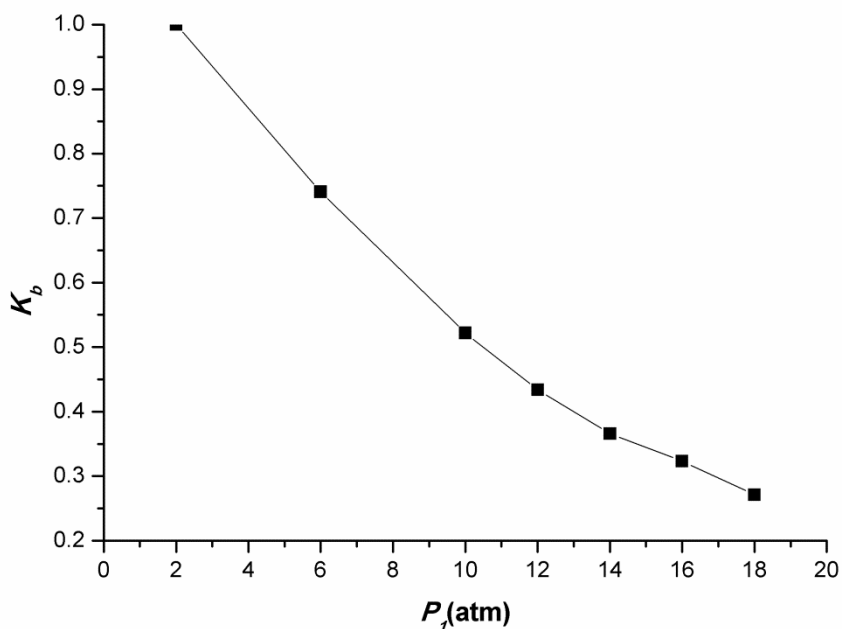


Слика 4.18 Зависност протока од улазног притиска ХДКУ-а.

Као што се види из резултата приказаних на слици 4.18, проток воденог раствора се линеарно повећава са повећањем улазног притиска. Линеарно повећање протока са улазним притиском указује на то да коришћени ХДКУ стабилно ради до вредности примењеног улазног притиска од 18 atm.

Слика 4.19 показује зависност  $K_b$  од улазног притиска ХДКУ-а.

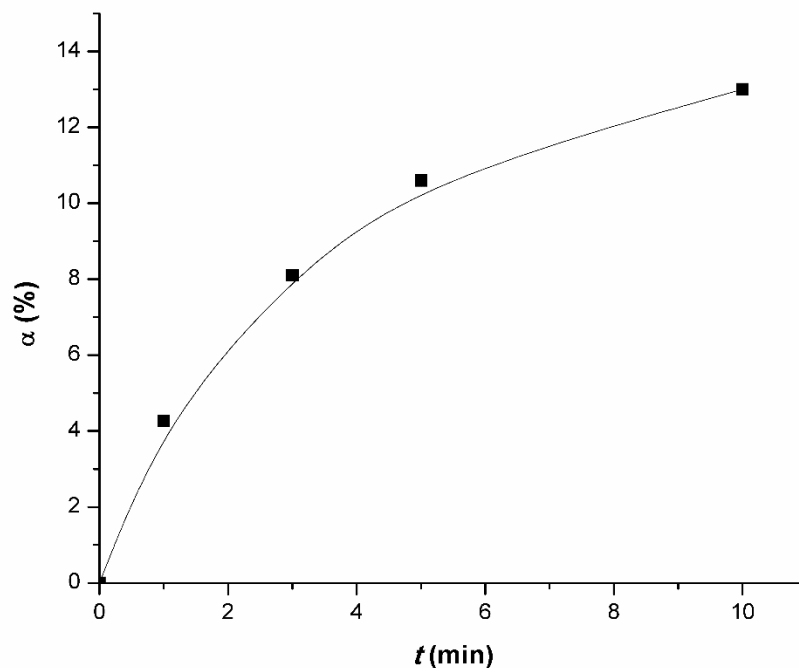




Слика 4.19 Зависност кавитационог броја од улазног притиска ХДКУ-а.

Кавитациони број ХДКУ-а сложено се смањује са повећањем улазног притиска. Повећање улазног притиска са 6 atm на 10 atm изазива линеарно опадање кавитационог броја од вредности са 0,74 на 0,53. Даље повећање улазног притиска доводи до наглог конкавног пада вредности кавитационог броја од вредности 0,43 до 0,26. Смањење кавитационог броја указује на то да долази до повећања броја насталих кавитационих мехурова и броја њихових колапса у јединици времена по јединичној запремини, тако да интензитет кавитације и концентрација  $\text{OH}\cdot$  радикала расте.

У циљу утврђивања могућности уклањања фенола из отпадних вода коришћењем ефеката хидродинамичке кавитације без употребе хемикалија, испитиван је утицај времена кавитације на степен уклањања фенола. Време кавитације је варирано од 1-10 min, док су вредности осталих параметара биле константе:  $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $K_b = 0,3$ . Зависност степена уклањања фенола од времена кавитације приказана је на слици 4.20.



**Слика 4.20** Зависност степена уклањања фенола од времена кавитације

Као што се види из резултата приказаних на слици 4.20, технологија хидродинамичке кавитације без употребе додатних хемикалија омогућава делимично уклањање фенола до 13%. Ограничени степен уклањања фенола указује да количина  $\text{OH}\cdot$  радикала формирана у испитиваним условима није довољна за потпуну оксидацију фенола [82].

Технологија хидродинамичке кавитације при константним горе наведеним технолошким параметрима са кавитатором типа плоче са отвором омогућава степен уклањања фенола од 13,4% што је занемарљиво већа вредност од вредности добијене за кавитатор Вентуријевог типа и са једином разликом у вредностима примењеног улазног притиска за ова два кавитатора.

Будући да количина генерисаних  $\text{OH}\cdot$  радикала зависи првенствено од кавитационог броја коришћеног уређаја, испитиван је утицај  $K_b$  на степен уклањања фенола. Вредности  $K_b$  ХДКУ варирали су у опсегу од 0 до 1, док су вредности осталих параметара биле константе:  $C_0=50 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $T=293 \text{ K}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $n=10$ . Табела 4.7 показује утицај вредности  $K_b$  на степен уклањања фенола.

**Табела 4.7** Утицај  $Kb$  на степен уклањања фенола

$Kb$	$\alpha_c$ (%)
1	Ø
0.7	5
0.5	10
0.3	13
0.1	25

У случају када је  $Kb \geq 1$ , не долази до уклањања фенола у раствору, јер у тим условима кавитација не доводи до стварања  $\text{OH}\cdot$  радикала. Смањење вредности  $Kb$ , у опсегу  $0,7 \geq Kb > 0,1$ , доводи до повећања степена уклањања фенола од 5 до 25% услед повећања концентрације кавитационих мехугова и  $\text{OH}\cdot$  радикала.

Имајући у виду да степен уклањања фенола зависи од рН вредности раствора [83], испитиван је утицај рН вредности раствора фенола на степен уклањања фенола. Вредности рН су вариране од 3 до 11, при константним вредностима осталих параметара:  $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $n = 10$ ,  $Kb = 0,3$ . Утицај рН вредности раствора фенола на степен уклањања приказан је у табели 4.8.

**Табела 4.8** Утицај рН вредности раствора фенола на степен уклањања

рН	$\alpha_c$ (%)
3	48
6	13
9	5
10	Ø
11	Ø

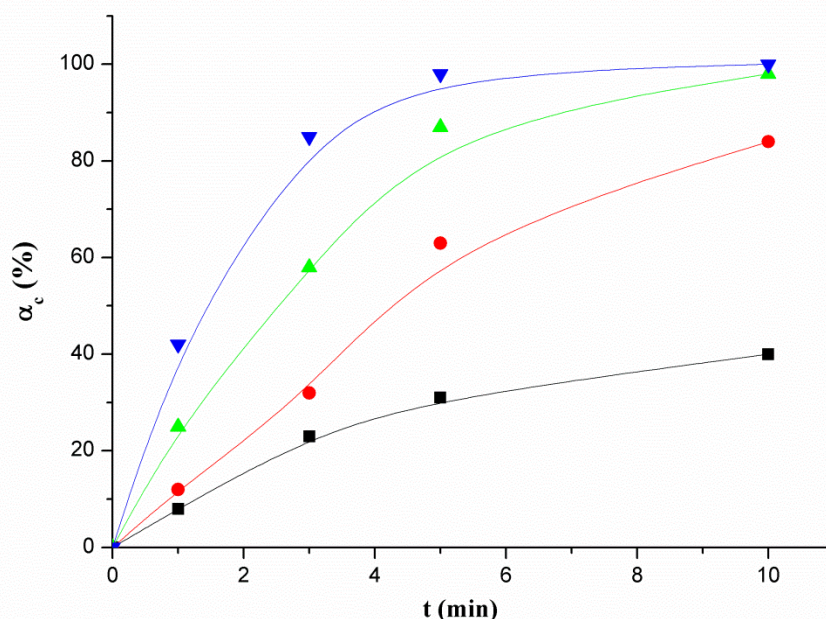
На основу резултата приказаних у табели 4.8 степен уклањања фенола значајно зависи од рН вредности раствора. При  $\text{pH} \geq 10$  хидродинамичка кавитација не доводи до редукције фенола. Када је  $9 > \text{pH} > 3$  степен уклањања фенола расте са смањењем рН вредности.

На основу ових резултата, са високим степеном поузданости може се закључити да доминантан облик фенола (фенолатни јон или молекуларно облик) у раствору директно утиче на ефекте хидродинамичке кавитације. У случају када је доминантна јонска врста фенола, фенолатни јони ( $\text{pH} > \text{pKa}$  (9,78)), који не могу да се концентрују на граничној фази вода мехур, услед хидрофобности кавитациони ефекти не могу да доведу до деградације фенола [84]. Насупрот томе, када је  $\text{pH} \leq \text{pKa}$  у раствору је доминантна молекулска форма фенола, која се лако концентрише на граничној фази и испарава у кавитациони мехур, при чему долази до појачања кавитационог ефекта.



Када је рН вредност раствора фенола 3, при константним вредностима осталих технолошких параметара степен уклањања фенола код кавитатора типа плоче са отвором износи 25,2%, док је вредност степена уклањања код кавитатора Вентуријевог типа знатно виша и износи 48,0 %.

Добијени резултати указују на то да ХДК технологија без додатних хемикалија не омогућава да се постигне потпуна редукција фенола, јер количина произведених  $\text{OH}\cdot$  радикала није довољна за оксидацију фенола. У циљу повећања степена уклањања фенола додат је водоник пероксид ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) у раствор. Испитиван је ефекат концентрације водоник пероксида ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ) у раствору на степен уклањања фенола.  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  је варирана од  $50 \text{ mgL}^{-1}$  до  $300 \text{ mgL}^{-1}$ , при константним вредностима осталих параметара:  $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $Kb = 0,3$ . Слика 4.21 приказује утицај  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  у раствору на степен уклањања фенола.

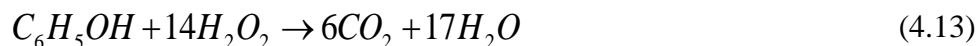


**Слика 4.21** Утицај  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  на степен уклањања фенола  
 $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$   $300 \text{ mgL}^{-1}$  (▼),  $200 \text{ mgL}^{-1}$  (▲),  $150 \text{ mgL}^{-1}$  (●) и  $50 \text{ mgL}^{-1}$  (■)

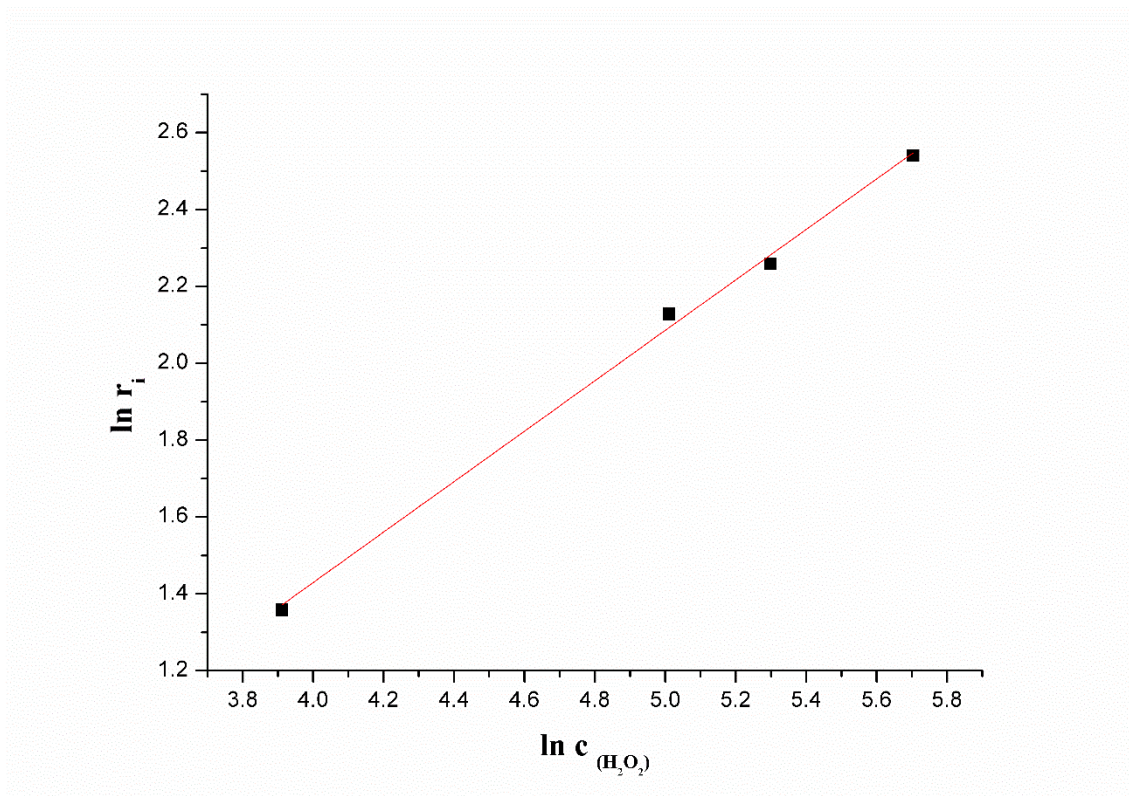
Повећање  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  у раствору фенола током времена кавитације, доводи до повећања степена уклањања фенола што указује да повећање  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  повећава концентрацију  $\text{OH}\cdot$  радикала. Када је  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 200 \text{ mgL}^{-1}$  потпуно уклањање фенола из раствора је после 10 минута са бројем пролаза  $n = 15$ , док је на  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300 \text{ mgL}^{-1}$  време за потпуну деградацију фенола скраћено на 5 минута са бројем пролаза  $n = 7$ .

При додавању исте концентрације  $\text{H}_2\text{O}_2$  од  $300 \text{ mgL}^{-1}$  при осталим константним технолошким параметрима време до ког долази до потпуног уклањања фенола је два пута краће код кавитатора Вентуријевог типа у односу на кавитатор типа плоче са отвором.

Дакле, ХДК доводи до деградације  $H_2O_2$  и формирања додатних радикала који омогућавају потпуно уклањање садржаја фенола у раствору. На основу приказаних резултата може се претпоставити да се деградациона оксидација фенола у присуству  $H_2O_2$  одвија у складу са стехиометријском једначином:



Да би се испитао утицај концентрације водоник пероксида на степен уклањања фенола и утврдила кинетика оксидације фенола у условима ХДК, експерименти су изведени при различитим почетним концентрацијама  $H_2O_2$  од 50 до 300  $mgL^{-1}$ , при константним вредностима осталих параметара:  $C_0 = 50 mgL^{-1}$ ,  $T = 293 K$ ,  $pH = 3$ ,  $Kb = 0,3$ . Слика 4.22 приказује зависност  $\ln r_i$  од  $\ln c_{H_2O_2}$ . На основу криве конверзије (зависност степена уклањања од времена) израчунавају се почетне брзине ( $r_i$ ).

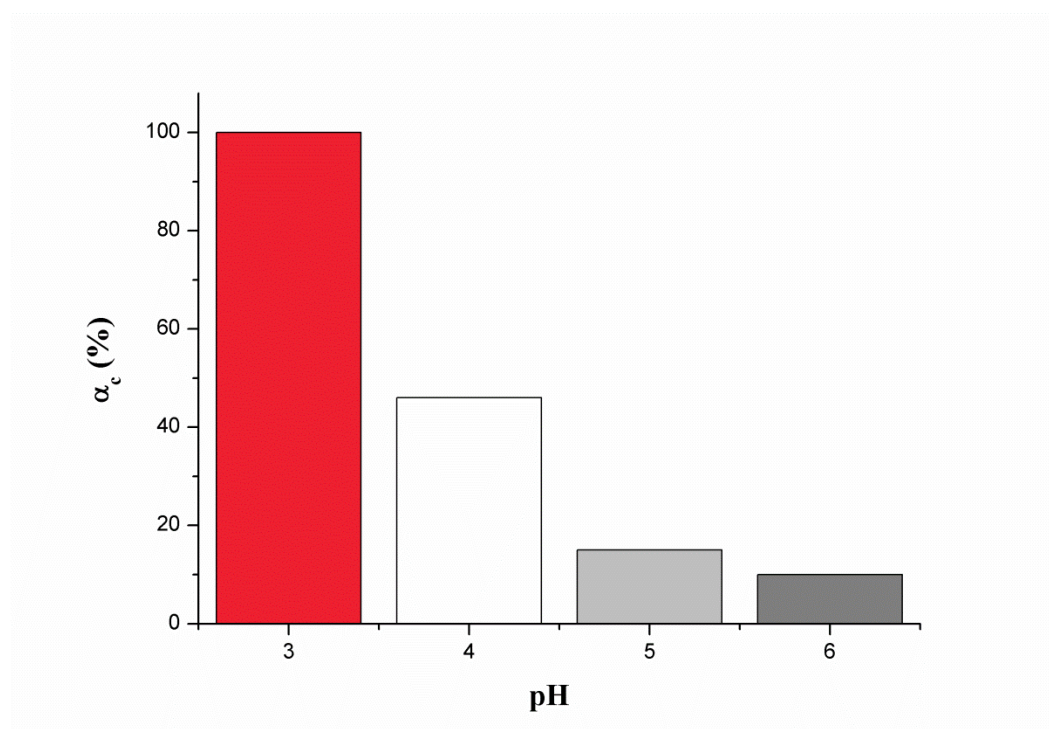


Слика 4.22 Зависност  $\ln r_i$  од  $\ln c_{H_2O_2}$

Зависност  $\ln r_i$  од  $\ln c_{H_2O_2}$  је права линија из чијег се нагиба у складу са методом иницијалних брзина [97] може израчунати ред реакције. На основу израчунатих вредности реда реакције  $n = 1$  може се закључити да се кинетика уклањања фенола у условима хидродинамичке кавитације може описати моделом хемијске реакције првог реда у односу на водоник пероксид.

Као и у случају ХДК без употребе хемикалија, испитивани су ефекти pH и температуре раствора на степен уклањања фенола. На слици 4.23 приказан је ефекат pH

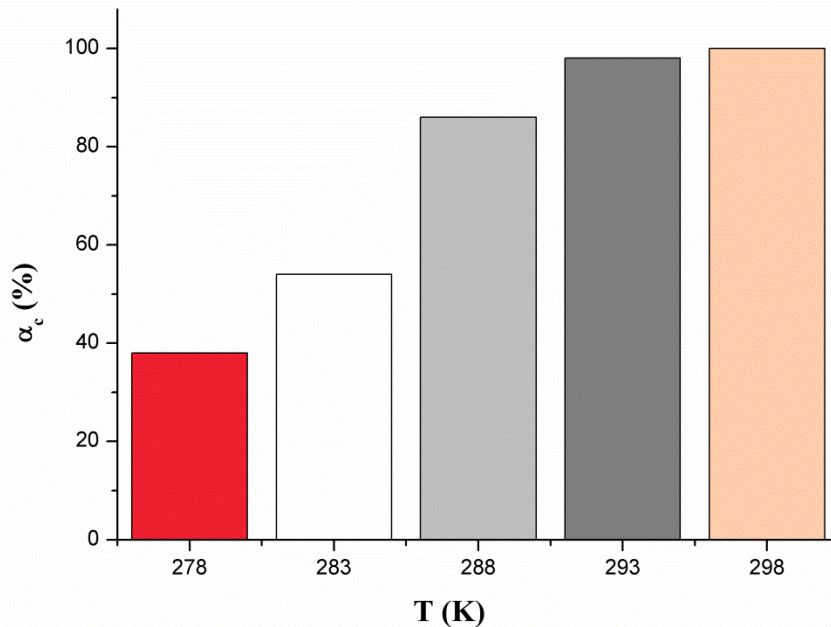
раствора на степен уклањања фенола, при следећим константним вредностима осталих параметара:  $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $c_{H_2O_2} = 300 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $Kb = 0,3$ .



**Слика 4.23** Утицај рН вредности раствора на степен уклањања фенола

Резултати приказани на слици 4.23 јасно показују да рН вредности раствора фенола значајно утичу на степен уклањања фенола као у случају његове редукције без хемикалија. При  $pH \geq 6$ , хидродинамичка кавитација не доводи до деградације фенола. У опсегу од  $3 \leq pH < 6$  степен уклањања фенола расте са смањењем рН вредности раствора. Утицај рН вредности на степен уклањања фенола повезан је са молекулским обликом фенола који је присутан у раствору и његовом способношћу интеракције са кавитационим мехурима.

Испитиван је утицај температуре на степен уклањања фенола. Температура је варирана у опсегу од 278 до 298 K, уз константне вредности осталих параметара:  $C_0 = 15 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $c_{H_2O_2} = 300 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $pH = 3$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $Kb = 0,3$ .



Слика 4.24 Утицај температуре раствора на степен уклањања фенола

Као што се може видети на слици 4.24 повећање температуре доводи до повећања степена уклањања фенола, што указује да је кавитациона деградација фенола термички активирана реакција. У табели 4.9 приказан је кавитациони принос ХДКУ-а са кавитатором Вентуријевог типа.

Табела 4.9 Параметри и кавитациони принос

Параметри и кавитациони принос	Вредност
$P_l$ (Pa)	$14 \times 10^5$
$Q$ (m <sup>3</sup> /s)	$6 \times 10^{-5}$
$E_{ef}$	0,01
$t$ (min)	5
$P_l$ за време $t$ (J)	$2,1 \times 10^6$
$Y$ (mg/J)	$2,1 \times 10^{-4}$

Као што се може видети из табеле 4.9 кавитациони принос ХДКУ-а са кавитатором Вентуријевог типа износи  $2,1 \times 10^{-4}$  mg/J и већи је у односу на вредност кавитационог приноса израчунатог за кавитатор типа плоча са отвором који износи  $5,9 \times 10^{-5}$  mg/J.

## 5 ЗАКЉУЧАК

---

У оквиру ове тезе испитана су:

- а) Физичко хемијска својства (хемијски састав, степен кристаличности, величина елементарне ћелије, величина и облик кристала) и текстурна својства (специфична површина и запремина, расподела поре по размери адсорбента) новог адсорбенса – хидрофобног зеолита типа пентасил (силикалит);
- б) експериментално су измерене изотермне кинетичке криве адсорпције фенола на зеолиту типа силикалит;
- в) извршен је покушај математичког описивања кинетике адсорпције литературно познатих модела адсорпције (моделом хемијске реакције првог реда, другог реда, моделом једнодимензионалне дифузије);
- г) утврђена је могућност примене „single step“ апроксимације и методе уклапања у реакционе моделе за одређивање кинетичког модела адсорпције фенола на силикалиту;
- д) примењен је модел механизма адсорпције фенола на силикалиту;
- ђ) конструисан је и израђен хидродинамички кавитациони (ХДК) кавитатор Вентуријевог типа;
- е) конструисан је и израђен хидродинамички кавитациони (ХДК) кавитатор типа плоча са отвором;
- ж) израђен је ХДК лабораторијски уређај за проучавање кавитационог уклањања фенола из водених раствора;
- з) утврђене су основне хидрауличне карактеристике (зависност протока и кавитационог броја од улазног притиска) ХДК уређаја са различитим типовима кавитатора;
- и) испитана је могућност делимичне или потпуне редукције садржаја фенола ХДК технологијом;
- ј) испитани су утицаји: тип примењених кавитатора, кавитациони број ХДК, иницијалне концентрације фенола у раствору, трајање кавитационог третмана, температуре, рН раствора и концентрације  $H_2O_2$  присутног у раствору на степен уклањања садржаја фенола;
- к) моделовање кинетике ХДК уклањања фенола моделом хемијске реакције  $n$ -тог реда.

На основу резултата утврђено је да:

- а) Силикалит селективно адсорбује фенол из водених раствора;
- б) адсорпција фенола на силикалиту је спонтани, егзотермни, термички активирани процес;
- в) брзина адсорбованог фенола и његова максимална количина расте са порастом температуре;
- г) брзина адсорпције фенола је кинетички ограничена брзином раста адсорпционог слоја;
- д) кинетика адсорпције фенола може се описати теоријским кинетичким моделом дводимензионалне граничне фазе (R2);
- ђ) енергија активације за адсорпцију фенола је независна од степена адсорпције фенола;
- е) предложен је нови модел за кинетику адсорпције фенола и других органских загађујућих материја из њихових водених раствора на зеолитима;
- ж) ХДК технологија без додатних хемикалија омогућава да се постигне значајан степен уклањања фенола;
- з) повећање температуре и  $c(H_2O_2)$  као и смањење вредности  $Kb$  и  $pH$  вредности раствора доводи до повећања степена уклањања фенола;
- и) одређене су вредности оптималних технолошких параметара кавитационог уклањања фенола из отпадних вода;
- ј) потпуно уклањање фенола из раствора се постиже у веома кратком временском интервалу за одређени стехиометријски однос  $H_2O_2$  и фенола у реакционом раствору;

к) кинетика уклањања фенола у условима хидродинамичке кавитације за оба типа кавитатора може се описати кинетичким моделом хемијске реакције првог реда у односу на водоник пероксид;

л) израчунати кавитациони принос код кавитатора Вентуријевог типа је већи у односу на вредност добијену за кавитациони принос код кавитатора типа плоча са отвором.



1. G.Busca, S.Berardinelli, C.Resini, L. Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *J.Hazard. Mater.*, 160 (2008) 265-288
2. F.A.Banat, B.Al-Bashir, S.Al-Asheh, O.Hayajneh, Adsorption of phenol by bentonite. *Environ.Pollut.* 107 (2000) 391-398
3. EU (European Union Commission), 2008. Priority Substances and Certain Other Pollutants according to Annex II of Directive 2008/105/EC. ([http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/priority\\_substances.htm](http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/priority_substances.htm)).
4. C.Mougel, T.Garnier, P.Cassagnau, N.Sintes-Zydowicz, Phenolic foams: A review of mechanical properties, fire resistance and new trends in phenol substitution. *Polymer*, 164 (2019) 86-117.
5. Canadian Environmental Protection Act, Priority Substances List Assessment Report: Phenol, 1999, [www.ec.gc.ca](http://www.ec.gc.ca).
6. N. M. Nawawi, Isolation and characterization of phenol-degrading microorganism: Recent Advances. *Journal of Environmental Bioremediation and Toxicology*, 2(1) (2014) 11-22.
7. K. M. Koriem, R. E. Soliman, Chlorogenic and caftaric acids in liver toxicity and oxidative stress induced by methamphetamine. *Journal of toxicology*, (2014) 2014.
8. A. Hammam, M.Zaki, R.Yousef, Toxicity, Mutagenicity and carcinogenicity of phenols and phenolic compounds on human and living organisms. *Adv. Environ. Biol.* 9 (2015) 38-49.
9. Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1070.
10. A.Kumar, S.Kumar, S.Kumar, D. V. Gupta, Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: equilibrium and kinetics. *Journal of hazardous materials*, 147(1-2) (2007) 155-166.
11. B. H.Hameed, A. A. Rahman, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of hazardous materials*, 160(2-3) (2008) 576-581.
12. O.Hamdaoui, E.Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of hazardous materials*, 147(1-2) (2007) 381-394.
13. V. C.Srivastava, M.M.Swamy, I. D.Mall, B.Prasad, I. M. Mishra, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 272(1-2) (2006) 89-104.
14. B. Özkaya, Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of hazardous materials*, 129(1-3) (2006) 158-163.
15. J. F.Garcia-Araya, F. J.Beltran, P.Alvarez, F. J. Masa, Activated carbon adsorption of some phenolic compounds present in agroindustrial wastewater. *Adsorption*, 9(2) (2003) 107-115.
16. R. Qadeer, A. H. Rehan, A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions. *Turkish journal of chemistry*, 26(3), (2002) 357-362.
17. M. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 143 (2008) 48-67.
18. L. J., Michot, T. J. Pinnavaia, Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Clays and Clay Minerals*, 39(6) (1991) 634-641.
19. J. Q.Jiang, C. Cooper, S.Ouki, Comparison of modified montmorillonite adsorbents: part I: preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere*, 47(7) (2002) 711-716.
20. A.Gładysz-Płaska, M.Majdan, S.Pikus, D.Sternik, Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. *Chemical Engineering Journal*, 179 (2012) 140-150.

21. M.Djebbar, F.Djafri, M.Boucekara, A.Djafri, Adsorption of phenol on natural clay. *Applied Water Science*, 2(2) (2012) 77-86.
22. R.S.Bowman, Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation, *Microporous Mesoporous Mater.* 61 (2003) 43–56.
23. H.-T. Shu, D. Li, A.A. Scala, Y.H. Ma, Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials, *Sep. Purif. Technol.*, 11 (1997) 27–36
24. M.Khalid, G. Joly, A.Renaud, P.Magnoux, Removal of phenol from water by adsorption using zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(17) (2004) 5275-5280.
25. M. J. Meziani, H.Benalla, J.Zajac, S.Partyka, D. J. Jones, Adsorption of a cationic gemini surfactant from aqueous solution onto aluminosilicate powders of the MCM-41 type: effect of pore size and co-adsorption of phenol. *Journal of colloid and interface science*, 262(2) (2003) 362-371.
26. F.Akhlaghian, M.Ghadermazi, B.Chenarani, Removal of phenolic compounds by adsorption on nano structured aluminosilicates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1) (2014) 543-549.
27. V.Fierro, V.Torné-Fernández, D. Montané, A.Celzard, Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and mesoporous materials*, 111(1-3) (2008) 276-284.
28. Q. S.Liu, T.Zheng, P.Wang, J. P. Jiang, N. Li, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3) (2010) 348-356.
29. M.Hamdaoui, M.Hadri, Z.Bencheqroun, K.Draoui, M.Nawdali, H.Zaitan, A.Barhoun, Improvement of phenol removal from aqueous medium by adsorption on organically functionalized Moroccan stevensite. *J Mater Environ Sci*, 9(4) (2018) 1119-1128.
30. R. I. Yousef, B.El-Eswed, H. Ala'a, Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical Engineering Journal*, 171(3) (2011) 1143-1149.
31. Y.Pan, Z.Li, Z.Zhang, X. S.Tong, H.Li, C. Z.,Jia, D. Y. Ma, Adsorptive removal of phenol from aqueous solution with zeolitic imidazolate framework-67. *Journal of environmental management*, 169 (2016) 167-173.
32. W. P.Cheng, W.Gao, X.Cui, J. H. Ma, R. F. Li, Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62 (2016). 192-198.
33. E.Narita, N.Horiguchi, T.Okabe, Adsorption of phenol, cresols, and benzyl alcohol from aqueous solution by silicalite. *Chemistry Letters*, 14(6), (1985) 787-790.
34. E. Klemm, J.Wang, G.Emig A comparative study of the sorption of benzene and phenol in silicalite, HAlZSM-5 and NaAlZSM-5 by computer simulation. *Microporous and mesoporous materials*, 26(1-3) (1998) 11-21.
35. M.Lu, Y. Cheng, S. L.Pan, G. Y. Wei, Batch adsorption of p-nitrophenol by ZSM-11: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(7) (2016) 3029-3036.
36. T. N.Linh, H.Fujita, A.Sakoda, Diffusion of non-volatile phenolic compounds in zeolite beta and silicalite in liquid phase. *Adsorption*, 22(7) (2016) 1001-1011
37. N.Kamiya, T.Oshiro, S.Tan, K.Nishi, Y.Yokomori, Adsorption process of phenol on silicalite-1 and crystal structure of phenol. 0–silicalite-1 using a single crystal X-ray diffraction method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 169 (2013) 168-175.
38. M. Fischer, Structure and bonding of water molecules in zeolite hosts: Benchmarking plane-wave DFT against crystal structure data. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 230 (2015) 325 – 336.
39. A.F. Masters, T. Maschmeyer, Zeolites–From curiosity to cornerstone. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142 (2-3) (2011) 423-438.



40. E.Flanigen, J.Bennett, R.Grose, J.Cohen, R.Patton, R.Kirchner, J. Smith Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. *Nature*, (1978) 271(5645), 512.
41. D.H.Olson, G. T.Kokotailo, S. L.Lawton, W. M. Meier, Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry*, 85(15) (1981) 2238-2243.
42. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H.Olson, W. M Meier. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, 272(5652) (1978) 437.
43. N. A. Sánchez-Flores, M.Solache, M. T. Olguín, J.Legaspe, G. Pacheco-Malagón, J. M.Saniger, J. J. Fripiat, Silicalite-1, an adsorbent for 2-, 3-, and 4-chlorophenols. *Water Science and Technology*, 66(2) (2012) 247-253.
44. J.Dong, J.Zou, Y. Long, Synthesis and characterization of colloidal TBA-silicalite-2. *Microporous and mesoporous materials*, 57(1) (2003) 9-19.
45. J.Zhang, X.Li, J.Liu, C.Wang. A Comparative Study of MFI Zeolite Derived from Different Silica Sources: Synthesis, Characterization and Catalytic Performance. *Catalysts*, 9(1) (2019) 13.
46. J. A.Dunne, R.Mariwala, M.Rao, S.Sircar, R. J., Gorte, A. L. Myers, Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 1. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> on silicalite. *Langmuir*, 12(24) (1996) 5888-5895.
47. J. A.Dunne, M.Rao, S.Sircar, R. J.Gorte, A. L. Myers, Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 2. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 zeolites. *Langmuir*, 12(24) (1996) 5896-5904.
48. H.Stach, H. Thamm, J. Janchen, K. Fiedler, W. Schimer, Proceeding of the Sixth International Conference of Zeolites, Butterworths, London, 1984.
49. C. G. Pope, Sorption of benzene, toluene and p-xylene on silicalite and H-ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(5) (1986) 835-837.
50. Lagergren S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe 591. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24 (4), 1-39.
51. Y. S., Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection*, 76(4) (1998) 332-340.
52. M. J. D. Low, Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, 60(3), (1960) 267-312.
53. Y. S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*, 136(3), (2006) 681-689.
54. Y. S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water research*, 34(3), (2000) 735-742.
55. W., Rudzinski, T. Panczyk, Kinetics of isothermal adsorption on energetically heterogeneous solid surfaces: a new theoretical description based on the statistical rate theory of interfacial transport. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(39), (2000) 9149-9162.
56. F. W. Meng, Study on a mathematical model in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent (2005) (Doctoral dissertation, MS Thesis, Nanjing University, China).
57. O. D. Cooney (1999). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis. Publishers.
58. G.E. Boyd, A.W.Adamson, L.S.Myers, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II, Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11) (1947) 2836-2848.
59. J.Crank (1956) *Mathematics of Diffusion*. Oxford at the Clarendon Press, London, England.
60. M. Alkan, Ö.Demirbaş, M.Doğan, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous and mesoporous materials*, 101(3), (2007) 388-396.
61. H. L.Wang, J. L. Chen, Z. C. Zhai, Study on thermodynamics and kinetics of adsorption of p-toluidine from aqueous solution by hypercrosslinked polymeric adsorbents. *Environmental chemistry-Beijing-*, (2004). 23(2), 192-196.

62. H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenol plastic. *J. Polym.Sci.* 6 (1964) 183-195.
63. M.E Brown, D.Dollimore, A.K.Galway, *Reaction in the Solid State*, Elsevier, Amsterdam, (1980) p.87.
64. S.Vyazovkin, C.A.Wight, Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, *Thermochimica Acta* 340/341 (1999) 53-68.
65. A.Khawam, D. R.Flanagan, Basics and applications of solid-state kinetics: a pharmaceutical perspective. *Journal of pharmaceutical sciences*, 95(3) (2006) 472-498.
66. J. Ozonek, (2012). *Application of hydrodynamic cavitation in environmental engineering*. CRC Press.
67. P.R.Gogate, A.B.Pandit, Engineering design methods for cavitation reactors II: Hydrodynamic cavitation, *AIChE Journal*, 46(8), (2000) 641-1649.
68. Y.G.Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), (2001) 4681-4715.
69. T.J.Masson, J.P.Lorimer, (1988) *Sonochemistry: Theory, application and uses of ultrasound in chemistry*, Ellis Horwood, Hemel, Hemsted, UK.
70. J.W. Kang, K.H.Lee, Ch.I. Koh, S.N.Nam, The kinetics of the sonochemical process for destruction of aliphatic and aromatic hydrocarbons, *Korean J. Chem.Eng.* 18, (2001) 336-341.
71. V. K. Saharan, A. B. Pandit, P. S. Satish Kumar, S. Anandan, Hydrodynamic cavitation as an advanced oxidation technique for the degradation of acid red 88 dye. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(4) (2011) 1981-1989.
72. S.Rajoriya, J.Carpenter, V. K Saharan, A. B. Pandit, Hydrodynamic cavitation: an advanced oxidation process for the degradation of bio-refractory pollutants. *Reviews in Chemical Engineering*, 32(4) (2016). 379-411.
73. A. G.Chakinala, D. H.Bremner, P. R.Gogate, K. C. Namkung, A. E. Burgess, Multivariate analysis of phenol mineralisation by combined hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78(1-2) (2008). 11-18.
74. B.G.Kwon, D. S.Lee, N.Kang, J.Yoon, Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*, 33(9) (1999) 2110-2118.
75. F. J. Benitez, J. L. Acero, F. J. Real, F. J. Rubio, A. I. Leal, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, 35(5), (2001) 1338-1343.
76. D.Peters, Sonolytic degradation of volatile pollutants in natural ground water: conclusions from a model study. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8(3) (2001). 221-226.
77. A.A.Pradhan, P. R. Gogate, Removal of p-nitrophenol using hydrodynamic cavitation and Fenton chemistry at pilot scale operation. *Chemical Engineering Journal*, 156(1) (2010) 77-82.
78. L.U. Yiyu, L. I. U.Yong, X. I. A.Binwei, Z. U. O. Weiqin, Phenol oxidation by combined cavitation water jet and hydrogen peroxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(4) (2012) 760-767.
79. M.V.Bagal, P. R. Gogate, Degradation of 2, 4-dinitrophenol using a combination of hydrodynamic cavitation, chemical and advanced oxidation processes. *Ultrasonics sonochemistry*, 20(5) (2013) 1226-1235.
80. C. D. Wu, Z. L.Zhang, Y.Wu, L.Wang, L. J. Chen, Effects of operating parameters and additives on degradation of phenol in water by the combination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and hydrodynamic cavitation. *Desalination and Water Treatment*, 53(2) (2015) 462-468.
81. M. Capocelli, M.Prisciandaro, A.Lancia, D.Musmarra, Hydrodynamic cavitation of p-nitrophenol: a theoretical and experimental insight. *Chemical Engineering Journal*, 254 (2014) 1-8.
82. A. J. Barik, P. R. Gogate, Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using a novel combined process based on hydrodynamic cavitation, UV photolysis and ozone. *Ultrasonics sonochemistry*, 30 (2016) 70-78.

83. M.Gągól, A., Przyjazny, G.Boczkaj, Highly effective degradation of selected groups of organic compounds by cavitation based AOPs under basic pH conditions. *Ultrasonics sonochemistry*, 45 (2018) 257-266.
84. A. J., Barik, P. R. Gogate, Hybrid treatment strategies for 2, 4, 6-trichlorophenol degradation based on combination of hydrodynamic cavitation and AOPs. *Ultrasonics sonochemistry*, 40 (2018) 383-394.
85. S. Salvestrini, J. Jovanovic, B.Adnadjevic, Comparison of adsorbent materials for herbicide diuron removal from water. *Desalin. Water Treat.*, 57(48-49), (2016) 22868-22877.
86. B. Adnadjević, J. Jovanović, S. Gajinov, Effect of different physicochemical properties of hydrophobic zeolites on the pervaporation properties of PDMS-membranes. *Journal of membrane science* 136 (1997) 173-179.
87. J. Weitkamp, S.Ernst, E. Roland, G.F. Thiele, The modified hydrophobicity index as a novel method for characterizing the surface of titanium silicalites. *Stud.Surf.Sci.Catal.* 105 (1997) 763-770.
88. D. Vakili, M. A. Attarnejad, S. K. Massoodian, and M. M. Akbarnejad, Synthesis of hydrophobic silicalite adsorbent from domestic resources: the effect of alkalinity on the crystal size and morphology, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 24 (2005) 9-14.
89. International standard, ASTM D1783 - 01(2012)e1 Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water
90. P. Braeutigam, M. Franke, Z.L. Wu, B. Ondruschka, Role of different parameters in the optimization of hydrodynamic cavitation, *Chemical Engineering Technology* 33 (2010) 932-940.
91. K.Jyoti, A.Pandit, Effect of cavitation on chemical disinfection efficiency, *Water Research* 38 (2004) 2249–2258.
92. Franc J. P., J. M.Michel, (2006). *Fundamentals of cavitation* (Vol. 76). Springer science & Business media.
93. Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2001). Hydrodynamic cavitation reactors: a state of the art review. *Reviews in chemical engineering*, 17(1), 1-85.
94. P.S.Kumar, A.B.Pandit, Modeling hydrodynamic cavitation. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 22(12) (1999) 1017-1027.
95. P. S.Kumar, M. S.Kumar, A. B. Pandit, Experimental quantification of chemical effects of hydrodynamic cavitation. *Chemical Engineering Science*, 55(9) (2000). 1633-1639.
96. M.Sivakumar, A. B. Pandit, Wastewater treatment: a novel energy efficient hydrodynamic cavitation technique. *Ultrasonics sonochemistry*, 9(3), (2002) 123-131.
97. Chang, Raymond. *Physical chemistry for the chemical and biological sciences*. University Science Books, New York, 2000. 463-464.
98. P. R.Gogate, A. B. Pandit, A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future. *Ultrasonics sonochemistry*, 12(1-2), (2005) 21-27.
99. Y. Tao, J.Cai, X.Huai, B. Liu, Z.Guo, Application of hydrodynamic cavitation to wastewater treatment. *Chemical engineering & technology*, 39(8) (2016) 1363-1376.
100. M.Capocelli, M.Prisciandaro, A. Lancia, D.Musmarra, Modeling of cavitation as an advanced wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 51(7-9) (2013) 1609-1614.
101. N. Roostaei, F.H.Teziel, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management* 70 (2004) 157-164.
102. H. Eyring The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.* (1935) 3: 107–115
103. J.Ozonek, K.Lenik, Effect of different design features of the reactor on hydrodynamic cavitation process. *Arch. Mater. Sci. Eng.*, 52 (2011) 112-117.

## 7 БИОГРАФИЈА

---

Сандра (Драгољуб) Петковић, рођена је 03.10.1984. године у Пироту где је похађала основну школу. Средњу Медицинску школу завршила је у Зајечару. Факултет за Физичку хемију, Универзитета у Београду уписала је школске 2004/05 године. Дипломирала је 2011. године са просечном оценом 8,13 у току студија и оценом 10 на дипломском испиту. Мастер студије на истом факултету уписала је школске 2011/12 године. Студије је завршила 2012. године са просечном оценом 9,60 у току студија и оценом 10 на завршном испиту. Исте године уписала је и докторске студије на Факултету за Физичку хемију, Универзитета у Београду. Као наставник физике радила је 2012. године у основној школи „Јосиф Панчић“ у Београду. Исте године почела је и са радом на Пољопривредном факултету, Универзитета у Београду као асистент из предмета општа и неорганска хемија, аналитичка хемија, органска и физичка хемија на коме и даље ради. У Графичкој школи у Београду 2013. године радила је као професор хемије и 2014. године је почела да ради на Рударском институту у Београду у Лабораторији за заштиту животне и радне средине. У звање истраживач-сарадник изабрана је 22 јула 2019. године.

Учествовала је на иновационом пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије под називом “Развој нове технологије и уређаја за пречишћавање отпадних вода од органских загађивача“. Такође је учествовала и на билатералном пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије са Народном Републиком Кином под називом "Добијање високо квалитетног синтетичког рутила из титанијумске згуре микроталасним загревањем". Учествовала је и у активностима у које спадају Фестивал науке (2008. и 2009.године) и Ноћ истраживача (2015.године). Члан је Друштва физикохемичара Србије као и Српског хемијског друштва. Од страних језика говори енглески (напредни ниво) и француски (основни ниво).

Посебно се интересује за испитивања кинетике адсорпционог и хидродинамичког кавитационог уклањања полутаната из отпадних вода. Аутор је и коаутор више радова и саопштења објављених у међународним и домаћим часописима.

## Објављени радови и саопштења који су проистекли из тезе

На основу резултата добијених током израде докторске дисертације, до тренутка писања овог текста објављени су следећи радови:

### КАТЕГОРИЈА М22: Рад у истакнутом међународном часопису

- 2019 **S. Petković**, B.Adnađević, J.Jovanović, A novel advanced technology for removal of phenol from wastewaters in a Venturi reactor, Thermal Science 23 (3) (2019) 1935-1942 <https://doi.org/10.2298/TSCI171219202P>

### КАТЕГОРИЈА М23: Радови у међународним часописима

- 2019 **S. Petković**, B.Adnađević, J.Jovanović, Novel kinetics model for adsorption of pollutant from wastewaters onto zeolites. Kinetics of phenol adsorption on zeolite type silicalite, Adsorption Science and Technology, 37 (3-4) (2019) 349-364. doi:10.1177/0263617419833201.
- 2019 B.K. Adnađević, J.D. Jovanovic, **S.D. Petkovic**, D.P.Rankovic, Removal of diuron from waste waters by hydrodynamic cavitation, Russian Journal of Physical Chemistry A, 93 (13) (2019) 2650-2655. doi:10.1134/S003602441913003X

### КАТЕГОРИЈА М33: Саопштења са међународних научних скупова штампана у целини

- 2019 **S. Petkovic**, J. Jovanovic, B. Adnadjevic, M.Gigov, Hydrodynamic cavitation method for herbicide removal. An example: Diuron, 17th International Conference On Chemistry And The Environment – ICCE2019, 16-20 June 2019, Thessaloniki, Greece, Conference Proceedings, pp.793-795.
- 2017 J.Jovanović, **S. Petković**, M.Gigov, B.Adnađević, The effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on cavitation purification of waste waters from phenol, I International symposium Mining and geology today, September 18, 2017, Belgrade Serbia, pp. 306-315, doi:10.25075/SI.2017.30
- 2017 **S. Petković**, B.Adnađević, J.Jovanović, M.Gigov, A novel advanced technology for removal of phenol from wastewaters in a venturi reactor, VI Regional Conference: Industrial Energy and Environmental Protection in South Eastern European Countries June 21-24. 2017., Zlatibor, Serbia, pp. 43, Proceedings ISBN 978-86-7877-028-9

КАТЕГОРИЈА М64: Саопштења са научних скупова националног значаја штампана у изводу

- 2018 **S. Petković**, B.Adnađević, J.Jovanović, M.Gigov, M.Pavlović, "Application of a Venturi reactor for cavitation purification process of wastewaters from phenol", 8. Simpozijum-Hemija i zaštita životne sredine, sa međunarodnim učešćem, Kruševac, 30.maj - 1. jun, 2018, Knjiga izvoda, pp 125-126. ISBN: 978-86-7132-068-9 Srpsko hemijsko društvo
- 2015 B.Adnađević, M.Gigov, **S. Petković**, J. Jovanović, "Hydrodynamic cavitation method for removal of phenol from wastewaters", 7. Simpozijum-Hemija i zaštita životne sredine, sa međunarodnim učešćem, Palić, 09 - 12. jun, 2015, Knjiga izvoda, pp 309. ISBN: 978-86-7132-058-0 Srpsko hemijsko društvo
- 2015 **S. Petković**, M. Gigov, B.Adnađević, J. Jovanović, "Kinetika adsorpcionog odstranjivanja fenola iz otpadnih voda", 7. Simpozijum-Hemija i zaštita životne sredine, sa međunarodnim učešćem, Palić, 09 - 12. jun, 2015, Knjiga izvoda, pp 391-392. ISBN: 978-86-7132-058-0 Srpsko hemijsko društvo



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Сандра Петковић

број индекса 308/12

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Кинетика адсорпционог и хидродинамичког кавитационог уклањања фенола из

---

отпадних вода

---

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Сандра Петковић

Број индекса 308/12

Студијски програм докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада Кинетика адсорпционог и хидродинамичког кавитационог  
уклањања фенола из отпадних вода

Ментор проф. др Боривој Аднађевић

Потписани/а \_\_\_\_\_

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Кинетика адсорпционог и хидродинамичког кавитационог уклањања фенола из  
отпадних вода

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.